

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE DE RECHERCHE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
JEAN-NICOLAS DESTINÉ**

**RÉDUCTION DE LA SULFIDITÉ DU PROCÉDÉ
KRAFT PAR L'AJOUT DE MÉTHANOL**

AVRIL 1997

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

IN MEMORIAM

Ce mémoire de recherche est dédié spécialement à ma sœur bien-aimée, Marie-Alice Destiné, décédée le 8 Décembre 1993, qui ne se lassa jamais de m'encourager à aller vers l'avant dans mes entreprises.

À ma mère, Caridad,

à mon épouse, Yves-Rose,

à ma fille Nadeige,

à mon fils Jean-Emmanuel,

à mon beau-père Franck Henry,

qui ont su me prodiguer les soins nécessaires pour réaliser ce projet tant physiquement
que moralement.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements au Dr Claude Daneault pour son aide précieuse tout au long de ce travail et tout au cours de la préparation de cette thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Mme Céline Leduc pour son rôle déterminant dans la réalisation de ce projet. Son assistance quotidienne, ses suggestions positives, ses conseils encourageants au cours des expériences et de la préparation de la thèse ont été tout simplement précieux.

Mes remerciements vont aussi:

À tout le personnel du CRPP qui m'a aidé directement ou indirectement à mener à terme ce projet.

À tous les professeurs de ce centre qui m'ont permis de mieux comprendre, à travers les cours, l'importance de la science des pâtes et papiers sous ses divers aspects.

À Mr Daniel Montplaisir pour nous avoir fourni l'anthraquinone nécessaire à la réalisation de certaines expériences.

Au Fonds FCAR pour son aide financière.

RÉSUMÉ

Contrairement aux procédés de mise en pâte mécanique permettant de fabriquer des produits de courte durée comme le papier-journal, les procédés par voie chimique, procédé kraft, procédé au sulfite etc., facilitent l'obtention de produits de bonne qualité, de longue durée à cause, surtout, de leurs propriétés physiques. De tous ces procédés, le plus dominant s'avère le procédé kraft. Dans ce procédé, les copeaux sont soumis à une cuisson dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S) sous une température (T°) et une pression (P) élevées. Ce procédé doit sa dominance au fait qu'il tolère une faible quantité d'écorce, facilite l'utilisation de plusieurs essences de bois, confère une très forte résistance aux pâtes et permet de récupérer efficacement tous les produits chimiques utilisés.

Par contre, il est associé à un problème environnemental d'une extrême importance: celui de la pollution atmosphérique via le dégagement de gaz malodorants et toxiques comme les sulfures organiques. Ce problème est lié au taux de sulfidité (S) utilisé dans le procédé kraft et incite les gouvernements à exiger des industries papétières la réduction de ces émanations gazeuses.

Le présent projet de recherche vise non à éliminer mais à réduire le taux de sulfidité du procédé kraft par l'ajout de méthanol (MeOH). Le bois utilisé pour nos cuissons était composé de sapin-épinette (25/75).

Pour ce faire, nous avons élaboré un plan factoriel composé de quatre facteurs à trois niveaux (3^4) connu sous le nom de design Box-Behnken pour observer qu'il est possible de réduire le taux de sulfidité de 18% avec l'ajout de 6,3% de méthanol ou de

33% en ajoutant 12,6% de méthanol. Les trois équations mathématiques développées à l'aide de ce design nous ont permis de prédire une réponse sur la variation du taux de délignification (indice Kappa), du taux de production (rendement) et du degré de résistance (viscosité) des pâtes obtenues par rapport au procédé kraft conventionnel. Les résultats obtenus nous montrent que le méthanol améliore le taux de délignification en diminuant l'indice kappa, augmente le rendement mais affecte la résistance en diminuant légèrement la viscosité. Nous avons aussi constaté que l'augmentation de la concentration du méthanol n'a aucun effet sur le taux de délignification et le degré de résistance des pâtes, mais est proportionnelle à leur taux de production.

L'anthraquinone (AQ), étant un additif que plusieurs prévoient déjà comme un remplaçant efficace du sulfure à l'avenir dans les procédés de mise en pâte chimique, a été utilisée à de faibles concentrations dans le but de vérifier et, si possible, d'améliorer les observations expérimentales ci-haut mentionnées. Les résultats obtenus montrent qu'avec 6,3% de méthanol, l'anthraquinone, dépendamment de sa concentration, améliore davantage la délignification mais diminue légèrement le rendement et la viscosité. Avec une concentration de 12,6% en méthanol, la pâte est trop délignifiée au point de subir une perte de viscosité qui diminue la résistance; le taux de production n'étant pas affecté.

L'un des objectifs de l'utilisation du méthanol est son action à titre de catalyseur. Nous avons procédé à la récupération de celui-ci pour le recirculer dans les deux procédés étudiés. Après une cuisson kraft-méthanol ou kraft-AQ-méthanol, 63% de méthanol peuvent être récupérés.

La recirculation du méthanol dans un lessiveur permet de récupérer à nouveau 54% du méthanol après la cuisson. La présence de l'anthraquinone dans la cuisson permet une récupération de 49%.

Les résultats obtenus confirment que les propriétés physiques des pâtes kraft-méthanol et kraft-AQ-méthanol avec ou sans recirculation du méthanol sont améliorées par rapport aux pâtes kraft conventionnelles.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | i |
| RÉSUMÉ | ii |
| TABLE DES MATIÈRES | iv |
| LISTE DES TABLEAUX | x |
| LISTE DES FIGURES | xiii |
| LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS | xv |
| CHAPITRE I INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE | 4 |
| 2.1 Études précédentes..... | 4 |
| 2.2 Composition chimique du mélange sapin-épinette | 6 |
| 2.2.1 Cellulose | 6 |
| 2.2.2 Hémicelluloses | 8 |
| 2.2.3 Lignine..... | 8 |
| 2.3 Structure physique du mélange sapin-épinette..... | 10 |
| 2.4 Réactions des constituants du bois | 10 |
| 2.4.1 Réactions de la cellulose et des hémicelluloses..... | 10 |
| 2.4.1.1 Gonflement de la cellulose..... | 12 |

| | |
|--|--------|
| 2.4.2 Réactions de la lignine..... | 12 |
| 2.5 Réactions des produits chimiques avec les constituants du bois | 15 |
| 2.5.1 Hydroxyde de sodium (NaOH)..... | 15 |
| 2.5.1.1 Réactions avec les glucides..... | 15 |
| 2.5.1.2 Réactions avec la lignine | 16 |
| 2.5.2 Sulfure de sodium (Na ₂ S)..... | 17 |
| 2.5.2.1 Réactions avec les glucides..... | 17 |
| 2.5.2.2 Réactions avec la lignine | 18 |
| 2.5.3 Anthraquinone | 18 |
| 2.5.3.1 Réactions avec les glucides..... | 18 |
| 2.5.3.2 Réactions avec la lignine | 18 |
| 2.5.4 Méthanol | 19 |
| 2.5.4.1 Réactions avec les glucides..... | 19 |
| 2.5.4.2 Réactions avec la lignine | 19 |
| 2.6 Aspects physiques des cuissons alcalines..... | 20 |
| 2.6.1 Pénétration..... | 22 |
| 2.6.2 Diffusion..... | 23 |
| 2.6.3 Paramètres pour la cuisson alcaline..... | 24 |
| 2.6.3.1 Charge chimique sur le bois..... | 24 |
| 2.6.3.2 Rapport liqueur/bois | 25 |
| 2.6.3.3 Temps et température de cuisson..... | 25 |
| 2.6.3.4 Concentration en alcool..... | 28 |
| CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE..... | 29 |
| 3.1 Préparation des copeaux..... | 29 |
| 3.2 Appareil de cuisson | 30 |
| 3.3 Prétraitement des copeaux..... | 30 |
| 3.4 Cuisson des copeaux | 30 |
| 3.4.1 Préparation de la liqueur blanche..... | 32 |
| 3.4.2 Démarrage de la cuisson..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 3.4.3 Récupération du méthanol..... | 33 |
| 3.4.4 Évacuation de la liqueur noire | 33 |
| 3.4.5 Mesure de l'alcali résiduel | 34 |
| 3.5 Traitements post-cuisson des copeaux | 34 |
| 3.5.1 Détermination du rendement des copeaux | 34 |
| 3.5.2 Désintégration des copeaux..... | 34 |
| 3.5.3 Tamisage et raffinage de la pâte | 34 |
| 3.6 Méthodologie..... | 35 |
| 3.6.1 Élaboration d'un plan expérimental | 35 |
| 3.6.1.1 Programme d'expérimentation..... | 35 |
| 3.6.1.2 Choix des facteurs et des niveaux | 36 |
| 3.6.1.3 Design Box-Behnken | 36 |
| 3.6.2 Optimisation du procédé | 40 |
| 3.6.3 Vérification des conditions optimales avec anthraquinone..... | 40 |
| 3.6.4 Récupération et recirculation du méthanol..... | 43 |
| 3.6.5 Analyse des propriétés physiques..... | 43 |
| CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | 44 |
| 4.1 Remarques générales | 44 |
| 4.2 Variables dépendantes versus variables indépendantes..... | 45 |
| 4.2.1 Indice kappa versus variables indépendantes..... | 45 |
| 4.2.2 Rendement versus variables indépendantes | 51 |
| 4.2.3 Viscosité versus variables indépendantes | 54 |
| 4.3 Analyse statistique..... | 58 |
| 4.3.1 Les équations des modèles | 58 |
| 4.4 Validité de chacun des modèles..... | 60 |
| 4.4.1 ANOVA pour l'indice kappa..... | 61 |
| 4.4.2 ANOVA sur le rendement | 64 |
| 4.4.3 ANOVA sur la viscosité..... | 68 |
| 4.5 Optimisation du procédé..... | 72 |

| | |
|--|---------|
| 4.6 Vérification des effets du méthanol et de l'anthraquinone sur le procédé kraft | 75 |
| 4.6.1 Cuisson kraft en absence de méthanol..... | 75 |
| 4.6.2 Cuisson en présence de 6,3% de méthanol..... | 80 |
| 4.6.3 Cuisson kraft en présence de 12,6% de méthanol..... | 81 |
| 4.7 Rejets..... | 82 |
| 4.8 Sélectivité..... | 82 |
| 4.8.1 Kappa versus rendement | 82 |
| 4.8.2 Kappa versus viscosité | 83 |
| 4.8.3 Rendement versus viscosité..... | 83 |
| 4.9 Alkali résiduel..... | 87 |
| 4.9.1 Calcul de l'alcalinité | 87 |
| 4.9.2 Calcul de l'alkali résiduel..... | 87 |
| 4.9.2.1 Calcul de la masse d'alkali résiduel | 89 |
| 4.9.2.1.1 Calcul de c_1 | 89 |
| 4.9.2.1.2 Conversion de c_1 de N en g/L | 89 |
| 4.9.2.1.3 Masse d'alkali résiduel..... | 89 |
| 4.9.2.2 Calcul du pourcentage d'alkali résiduel..... | 89 |
| 4.10 Récupération et recirculation du méthanol | 90 |
| 4.10.1 Pourcentage de méthanol récupéré | 90 |
| 4.10.2 Résultats des propriétés chimiques | 91 |
| 4.10.2.1 Kappa | 91 |
| 4.10.2.2 Rendement..... | 94 |
| 4.10.2.3 Viscosité..... | 94 |
| 4.10.3 Rejets..... | 95 |
| 4.11 Propriétés physiques des pâtes..... | 95 |
| CHAPITRE 5 CONCLUSION | 98 |
| CHAPITRE 6 BIBLIOGRAPHIE..... | 101 |

| | |
|----------------|-----|
| ANNEXE A | 106 |
|----------------|-----|

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| 2. 1 Composition chimique du sapin, de l'épinette | 7 |
| 2. 2 Principales cellules du mélange sapin-épinette et du bouleau..... | 11 |
| 2. 3 Degré de polarité de certains solvants hydroxyliques importants. | 20 |
| 3. 1 Diverses conditions d'opération du procédé kraft. | 37 |
| 3. 2 Conditions d'opération utilisées dans le procédé kraft..... | 37 |
| 3. 3 Résultats des cuissons effectuées avec des facteurs H différents..... | 37 |
| 3. 4 Choix des quatre facteurs et des trois niveaux | 38 |
| 3. 5 Design factoriel 2^2 | 39 |
| 3. 6 Design de blocs incomplètement balancés..... | 39 |
| 3. 7 Signification des variables codées par rapport aux facteurs. | 39 |
| 3. 8 Les 27 essais d'après les valeurs codées du design Box-Behnken..... | 41 |
| 3. 9 Les 27 essais d'après les valeurs réelles du design Box-Behnken. | 42 |
| 4. 1 Les valeurs des variables dépendantes du design Box-Behnken..... | 46 |
| 4. 2 Coefficients des équations pour l'indice kappa, le rendement et la viscosité. | 59 |
| 4. 3 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales de l'indice kappa. | 62 |
| 4. 4 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales du rendement. | 67 |
| 4. 5 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales de la viscosité..... | 71 |
| 4. 6 Conditions optimales de cuisson à partir du design Box-Behnken | 76 |
| 4. 7 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur l'indice kappa | 76 |
| 4. 8 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur le rendement..... | 76 |
| 4. 9 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur la viscosité..... | 76 |
| 4. 10 Pourcentage de rejets après tamisage des pâtes selon les deux conditions optimales avec ou sans anthraquinone..... | 84 |
| 4. 11 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en l'absence d'anthraquinone..... | 84 |

| | |
|---|----|
| 4. 12 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en présence de 0,05% d'anthraquinone. | 84 |
| 4. 13 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en présence de 0,10% d'anthraquinone. | 84 |
| 4. 14 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en l'absence d'anthraquinone. | 85 |
| 4. 15 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en présence de 0,05% d'anthraquinone. | 85 |
| 4. 16 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en présence de 0,10% d'anthraquinone. | 85 |
| 4. 17 Variation du rendement par rapport à la viscosité en l'absence d'anthraquinone... | 86 |
| 4. 18 Variation du rendement par rapport à la viscosité en présence de 0,05% d'anthraquinone. | 86 |
| 4. 19 Variation du rendement par rapport à la viscosité en présence de 0,10% d'anthraquinone. | 86 |
| 4. 20 Alkali résiduels et pH finaux des liqueurs noires des procédés kraft et kraft-méthanol avec ou sans anthraquinone selon les deux conditions optimales. | 88 |
| 4. 21 Pourcentage de méthanol récupéré par évaporation et transvasement après cuisson. | 92 |
| 4. 22 Pourcentage de méthanol récupéré après distillation de la liqueur noire..... | 92 |
| 4. 23 Variation de l'indice kappa avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone..... | 92 |
| 4. 24 Variation du rendement avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone..... | 92 |
| 4. 25 Variation de la viscosité avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| 4. 26 Effet du rejet sur les cuissons effectuées avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone | 93 |
| 4. 27 Propriétés mécaniques et optiques des pâtes avec méthanol et/ou anthraquinone relativement aux pâtes kraft | 96 |
| A. 1 Résultats expérimentaux permettant de choisir les deux bornes et le point central du facteur H (section 3.6.1). | 106 |
| A. 2 Résultats expérimentaux facilitant le choix des équations des modèles et des conditions optimales (Section 4.2). | 108 |
| A. 3 Résultats expérimentaux permettant de vérifier l'effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone selon les deux conditions optimales (Sections 4.6 - 4.9)..... | 110 |
| A. 4 Résultats expérimentaux des cuissons effectuées après préchauffage des copeaux avec récupération et recirculation du méthanol (Sections 4.10 - 4.11)..... | 113 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| 2. 1 Structure chimique d'une molécule de cellulose | 7 |
| 2. 2 Régions cristallines et amorphes de la cellulose | 7 |
| 2. 3 Structure chimique des hémicelluloses principales des résineux | 9 |
| 2. 4 Motifs de la lignine..... | 11 |
| 2. 5 Structures principales de la lignine de résineux. | 13 |
| 2. 6 Liaisons interunitaires de la molécule de lignine. | 14 |
| 2. 7 Mécanisme de méthylation de l'alcool vétratrique et de l'alcool vanillique par le méthanol en milieu alcalin. | 21 |
| 2. 8 Variation de la température par rapport au temps de cuisson. | 27 |
| 3. 1 Lessiveur double de laboratoire discontinu M & K. | 31 |
| 3. 2 Effet du facteur H sur l'indice kappa | 38 |
| 4. 1 Effet du méthanol et de la sulfidité sur la délignification des copeaux..... | 47 |
| 4. 2 Effet du méthanol et du facteur H sur la délignification des copeaux..... | 48 |
| 4. 3 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur la délignification des copeaux..... | 49 |
| 4. 4 Effet du méthanol et du facteur H sur le taux de production des copeaux. | 52 |
| 4. 5 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur le taux de production des copeaux. | 53 |
| 4. 6 Effet du méthanol et de la sulfidité sur la résistance des pâtes. | 55 |
| 4. 7 Effet du méthanol et du facteur H sur la résistance des pâtes. | 56 |
| 4. 8 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur la résistance des pâtes. | 57 |

| | |
|--|----|
| 4. 9 Liaison entre les valeurs de kappa observées et celles prédites par l'équation 4.3 ... | 65 |
| 4. 10 Variance homogène des valeurs prédites de l'indice kappa..... | 66 |
| 4. 11 Corrélation linéaire entre les valeurs observées et celles prédites du rendement. ... | 69 |
| 4. 12 Variance homogène pour les valeurs prédites du rendement..... | 70 |
| 4. 13 Liaison linéaire et positive entre les valeurs observées et celles prédites de la viscosité..... | 73 |
| 4. 14 Variance homogène des valeurs prédites de la viscosité. | 74 |
| 4. 15 Variation du taux de délignification des copeaux de sapin-épinette avec le méthanol et/ou l'anthraquinone | 77 |
| 4. 16 Variation du taux de production de la pâte de sapin-épinette avec le méthanol et/ou l'anthraquinone..... | 78 |
| 4. 17 Degré de résistance de la pâte de sapin-épinette avec le méthanol et/ou l'anthraquinone | 79 |

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------------------------------|---|
| AA | : alcali actif |
| ALCELL | : alcool cellulose |
| ANOVA | : de l'anglais "analysis of variance" signifiant analyse de variance |
| AQ | : anthraquinone |
| AR | : alcali résiduel |
| ASAM | : alkaline sulfite anthraquinone methanol |
| α -O-4 | : liaison d'oxygène entre un carbone de la position α de la chaîne latérale d'un monomère de lignine et le carbone de la position 4 d'un autre monomère de lignine |
| β - β | : liaison entre un carbone de la position β de la chaîne latérale d'un monomère de lignine et un autre carbone de la même position d'un autre monomère de lignine |
| β -(1 \rightarrow 4) | : liaison β entre un carbone en position 1 et un autre carbone en position 4 |
| β -1 | : liaison entre un carbone en position β d'un monomère de lignine et un autre carbone en position 1 d'un autre monomère de lignine |
| β -5 | : liaison entre un carbone en position β d'un monomère de lignine et un autre carbone en position 5 d'un autre monomère de lignine |
| β -O-4 | : liaison éther entre un carbone de la position β de la chaîne latérale d'un monomère de lignine et le carbone de la position 4 d'un autre monomère de lignine |

| | |
|-----------------------------------|--|
| C2 | : carbone situé en position 2 d'une molécule de cellulose ou d'hémicellulose |
| C6 | : carbone situé en position 6 d'une molécule de cellulose ou d'hémicellulose |
| CH ₃ SCH ₃ | : sulfure de diméthyle |
| CH ₃ SH | : méthane-thiol |
| CH ₃ SSCH ₃ | : disulfure de diméthyle. |
| 5-5 | : liaison entre un carbone en position 5 d'un monomère de lignine et un autre carbone en position 5 d'un autre monomère de lignine |
| [...] | : symbole utilisé dans les équations des modèles pour signifier concentration |
| CSF | : indice d'égouttage (Canadian Standard Freeness) |
| CSR | : composés de soufre réduit |
| DBID | : design de blocs incomplètement balancés |
| D.L. | : degré de liberté |
| ΔP | : différence de pression à travers la structure du capillaire |
| éq.g | : équivalent.gramme |
| EtOH | : éthanol |
| F _{stat} | : facteur de Fisher |
| H | : facteur H |
| H ⁺ | : cation hydrogène |
| HAQ | : hydroanthraquinone |
| H ₂ S | : sulfure d'hydrogène |
| H ₂ SO ₄ | : acide sulfurique |
| HO ⁻ | : anion hydroxyle |

| | |
|-------------------------|--|
| HS^- | : anion hydrosulfure |
| L | : longueur du capillaire |
| L/B | : rapport liqueur/bois |
| L/D | : longueur par diamètre |
| M | : concentration en méthanol |
| MeOH | : méthanol |
| μ | : micron signifiant 1×10^{-6} |
| N | : normalité |
| n | : nombre de capillaires |
| η | : viscosité du fluide |
| NaOH | : hydroxyde de sodium |
| NaSH | : hydrosulfure de sodium |
| Na_2S | : sulfure de sodium |
| P | : pression |
| pH_{LN} | : pH de la liqueur noire |
| PM | : poids moléculaire |
| 4-O-5 | : liaison éther entre un carbone de la position 4 de la chaîne latérale d'un monomère de lignine et le carbone de la position 5 d'un autre monomère de lignine |
| R | : coefficient de corrélation |
| R^2 | : coefficient d'explication |
| r | : rayon du capillaire |
| S | : sulfidité |
| S^{2-} | : anion sulfure |
| SN_2 | : substitution nucléophile bimoléculaire |
| SS | : somme des carrés |
| SSE | : somme des carrés ou pourcentage d'erreurs non justifiées par le modèle |

| | |
|------------|--|
| SS_{LOF} | : somme des carrés due au manque d'ajustement |
| SS_m | : somme des carrés moyens |
| SS_{PE} | : somme des carrés due à l'erreur pure ou aux observations reproduites |
| SSR | : somme des carrés due à la régression |
| SST | : somme des carrés totale ou variation totale d'une série de données |
| T° | : température |
| $T_{éb}$ | : température d'ébullition |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La versatilité des avantages offerts par le procédé kraft a toujours été à l'origine de son établissement dans les industries papetières depuis plus de cent ans. Cependant, depuis des décennies, l'intérêt croissant du public sur les odeurs nauséabondes produites par les composés de soufre réduit (CSR) libérés dans l'atmosphère par le procédé kraft, a incité les gouvernements à accroître leurs exigences sur la protection de l'environnement. Dans une telle optique, des modifications s'imposent au niveau de ce procédé qui offre tant d'avantages, en particulier, au niveau des propriétés de résistance des pâtes et des papiers et dont l'abandon donnerait lieu à des déficits irréversibles sur le plan équipement et installation des industries papetières du monde.

Au cours des années 70, de multiples modifications au niveau des procédés de mise en pâte chimique ont vu le jour. Parmi elles, figurent l'application de l'oxygène (1,2,3,4) au processus de délignification, le procédé de mise en pâte au sulfite alcalin (5), l'usage d'additifs organiques (6) comme successeurs éventuels du sulfure, les combinaisons solvants-produits chimiques etc. De nos jours, la tendance continue. Le projet de recherche entrepris concerne la combinaison solvant-produits chimiques. L'objectif principal est l'ajout d'une quantité de méthanol afin de réduire le taux de sulfidité du procédé kraft. L'addition d'anthraquinone au procédé kraft-méthanol sera également étudiée.

Au Québec, 69,7% des copeaux utilisés pour la mise en pâte sont de types résineux. De ce pourcentage, 64% proviennent des épinettes et 21,8% du sapin (7). La plupart des usines québécoises font usage d'un mélange de copeaux sapin-épinette, dans notre cas, pour notre expérimentation, nous avons utilisé 25% de sapin et de 75% d'épinette noire.

La présentation des résultats de notre étude est divisée en cinq chapitres.

Le premier chapitre met l'accent sur les modifications que nous apporterons au niveau du procédé kraft afin d'assainir l'environnement par l'élimination ou la réduction de la sulfidité.

Le chapitre 2 comporte l'examen de travaux où des produits chimiques sont combinés avec des alcools comme l'éthanol et le méthanol, et/ou de l'anthraquinone. Une analyse théorique des réactions des composants chimiques des copeaux résineux avec chaque produit chimique de cette combinaison au cours de procédés de mise en pâte chimique est également présentée. Le chapitre traite aussi des paramètres importants de la cuisson alcaline.

Le chapitre 3 présente la méthodologie expérimentale et décrit les procédés de cuisson kraft, les traitements post-cuisson tels que la désintégration des copeaux, le tamisage, le raffinage des pâtes, la récupération et la recirculation du méthanol. Ce chapitre décrit aussi les méthodes utilisées pour mettre en application le design Box-Behnken, design qui aboutit à l'optimisation du procédé via deux conditions optimales.

Les résultats de nos travaux sont présentés au chapitre 4. En effet, ce chapitre nous informe sur le comportement de chacune des variables dépendantes en fonction des variables indépendantes et sur les équations des modèles. La validité de chacun des modèles par analyse de variance est aussi considérée sans oublier les deux conditions optimales selon lesquelles il y a possibilité de réduire la sulfidité dans une certaine mesure

par l'ajout de méthanol en maintenant ou en améliorant les propriétés papétières des pâtes. Enfin, la possibilité de récupération et de recirculation du méthanol ainsi que les conséquences qui en découlent sont analysées avec ou sans anthraquinone.

Le dernier chapitre renferme les principales conclusions en rapport avec nos objectifs et les suggestions pour améliorer le procédé kraft-méthanol.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Études précédentes

Face aux exigences gouvernementales sur les problèmes causés par la libération dans l'atmosphère des composés de soufre réduit, des chercheurs ont entrepris des études en vue soit d'éliminer, soit de réduire la sulfidité dans les procédés à base de soufre. L'objectif visé dans ce travail ayant rapport avec la combinaison alcool-produits chimiques, nous examinerons succinctement certains articles s'y rapportant où les auteurs ont essayé de simplifier ce problème.

Ainsi, dans un premier temps, dans le but d'éliminer la sulfidité dans les procédés à base de soufre:

Janson et Vuorisalo (8), en 1986 ont procédé à la cuisson de copeaux de pin, d'épinette, de bouleau dans une solution aqueuse d'éthanol (EtOH) avec ou sans anthraquinone. Ils ont obtenu des pâtes EtOH-AQ mieux délignifiées, de rendement supérieur mais de propriétés physiques inférieures aux pâtes kraft. Ils n'ont pas récupéré l'éthanol utilisé.

En 1991, Pye et Lora (9), ont fabriqué des pâtes de feuillus, avec entre autre le tremble, en utilisant une liqueur de cuisson composée d'une solution aqueuse d'éthanol. Ce procédé, communément appelé ALCELL (alcool cellulose), produit des pâtes

sélectivement mieux délignifiées avec des rendements supérieurs au procédé kraft. Le principal inconvénient est qu'il ne fonctionne qu'avec les feuillus. Les auteurs précisent que l'éthanol peut être récupéré sans préciser le moyen de le faire.

Dans un second temps, en vue de diminuer le taux de sulfidité dans les procédés à base de soufre:

Black (5), en 1991, a déterminé l'effet du méthanol et de l'anthraquinone sur des copeaux de pin, d'épinette, de bouleau et tremble via le procédé sulfite. Comparativement au procédé kraft conventionnel, ce procédé, connu sous le nom de ASAM (alkaline sulfite AQ MeOH), permet d'obtenir des pâtes de meilleur rendement et mieux délignifiées. Le méthanol est récupéré, en rectifiant les condensats qui en contiennent dans une colonne, au degré de pureté requis pour la cuisson; mais aucune précision n'a été apportée sur l'usage du méthanol récupéré.

En 1993, Norman, et coll. (10) ont étudié l'effet de l'ajout du méthanol dans le procédé kraft, d'abord, sur un mélange de copeaux résineux de pin sylvestre et d'épinette, puis, sur des copeaux de bouleau. Ils ont démontré que l'ajout du méthanol, dans le cas du mélange de résineux, augmente la délignification et légèrement la dégradation des glucides. Cette dégradation des glucides n'a pas empêché l'amélioration de la sélectivité. Cet ajout de méthanol, dans le cas du feuillu a aussi accéléré la délignification tout en augmentant la viscosité; d'où une sélectivité nettement meilleure. En revanche, ces auteurs n'ont pas récupéré le méthanol mais ils ont mis l'accent sur la possibilité d'installer un système amélioré de récupération de cet alcool.

En 1996, Montplaisir, et coll. (11) ont démontré que la cuisson kraft des copeaux de bouleau blanc peut se faire avec une diminution du taux de sulfidité de 50% en ajoutant 15% de méthanol. La pâte ainsi obtenue est sélectivement mieux délignifiée, et de meilleur rendement. Du point de vue des propriétés physiques, il y a une légère

diminution de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture. Aucune récupération de méthanol n'a été rapportée.

De notre revue de la littérature, aucune publication ne fait état des procédés kraft-méthanol et kraft-méthanol-AQ pour la cuisson de mélanges de copeaux résineux d'épinette et de sapin.

2.2 Composition chimique du mélange sapin-épinette

Le bois est une importante ressource naturelle renouvelable largement utilisée comme matière première industrielle. En plus d'être une source de plusieurs produits chimiques industriels importants, il est la source principale de fibre pour la pâte, le papier, les panneaux de fibres, les panneaux de particules, le contreplaqué etc.

Chimiquement, le bois est principalement composé de trois polymères naturels qui sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Règle générale, les diverses espèces sont divisées en essence de bois feuillu et en essence de bois résineux (tableau 2.1). Dans le cadre de notre projet, nous avons utilisé un mélange de sapin et d'épinette.

2.2.1 Cellulose

La cellulose est le constituant le plus important du bois. C'est un polysaccharide linéaire, homogène, non réticulé, de très haut poids moléculaire (PM) formé de motifs répétitifs de cellobiose. Le cellobiose est constitué d'unités D-anhydroglucose attachées par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4) (figure 2.1). En moyenne, le mélange de copeaux sapin-épinette devrait contenir ~ 43% en cellulose.

Dans la paroi cellulaire, en particulier dans la paroi secondaire où la cellulose est fortement concentrée, les chaînes moléculaires de cellulose se sont rassemblées sous forme de longs filaments minces appelés microfibrilles. Ces microfibrilles sont disposées en régions cristallines et en régions amorphes (figure 2.2). Dans les régions cristallines, les microfibrilles sont bien ordonnées, agencées parallèlement les unes aux autres rendant

TABLEAU 2.1 Composition chimique du sapin et de l'épinette (12,13)

| Composants du bois | Sapin (%) | Épinette (%) |
|--------------------|-----------|--------------|
| Cellulose | 42 | 43 |
| Lignine | 29 | 29 |
| Hémicelluloses | 27 | 28 |
| Xylane | 9 | 9 |
| Glucomannane | 18 | 19 |
| Extactibles | 2 | 2 |

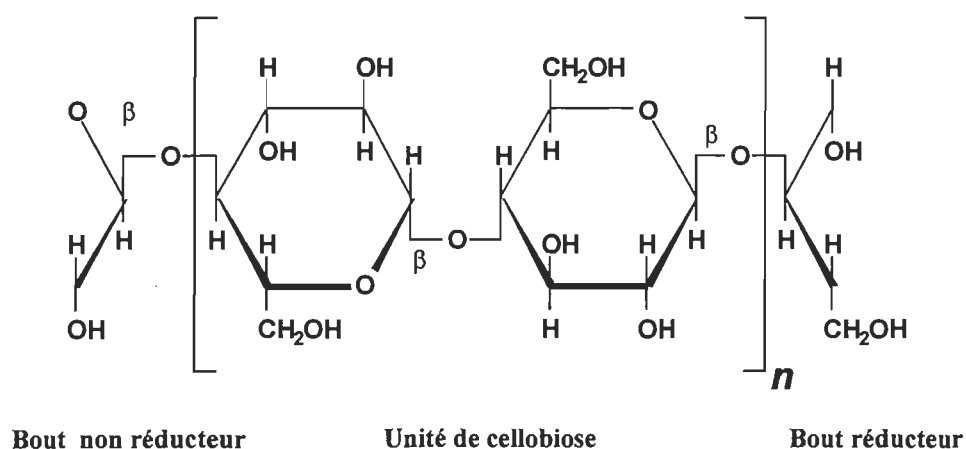


FIGURE 2.1 Structure chimique d'une molécule de cellulose (13)

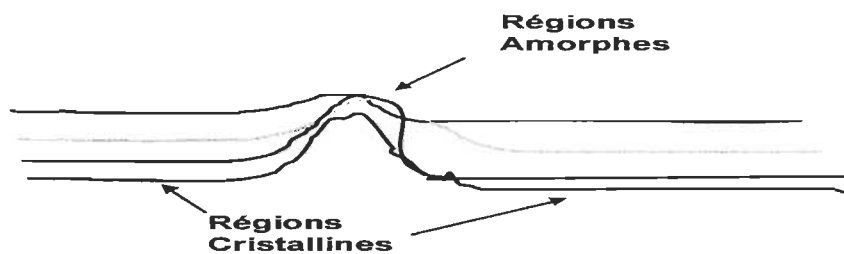


FIGURE 2.2 Régions cristallines et amorphes de la cellulose (14)

ainsi la cellulose inaccessible, très résistante à l'attaque des produits chimiques. Dans les régions amorphes, leur disposition est aléatoire, exposant facilement la cellulose à l'attaque de produits chimiques.

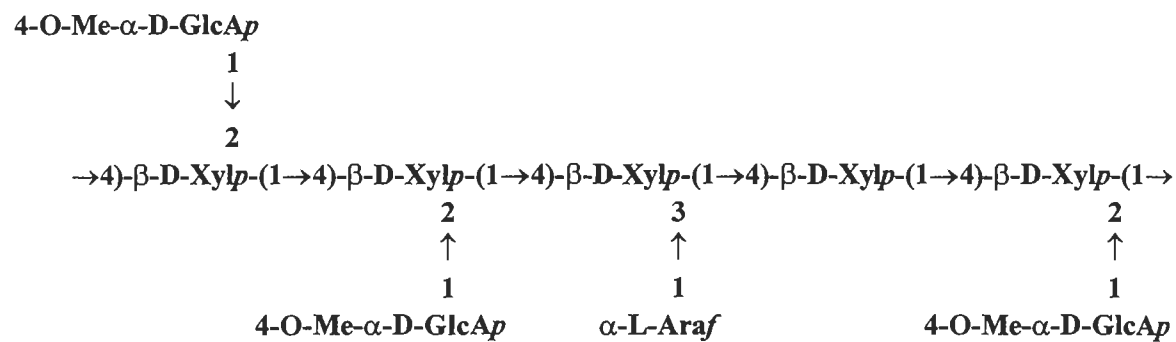
2.2.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides poids moléculaires moyens. Ce sont des copolymères d'hexoses et de pentoses linéaires avec des réticulations et certains groupes de substituants. Dans les feuillus, les proportions d'hémicelluloses varient de 25 à 35% et sont, en majorité, des xylanes (4-O-méthylglucurono)-O-acétylés et en minorité des glucomannanes. Quant aux résineux, 25 à 30% sont des hémicelluloses contenant beaucoup de galactoglucomannanes et de petites quantités d'arabino-(4-O-méthylglucurono)-xylanes (15) (figure 2.3). La teneur en hémicelluloses dans le mélange sapin-épinette devrait être en moyenne de 28%.

Structurellement parlant, les galactoglucomannes sont formées d'ossatures de D-mannopyranose et de D-glucopyranose unies par des liaisons β -(1 \rightarrow 4). Les points d'embranchements sont produits à la position C6 des unités de glucose et de mannose où sont attachés les galactopyranoses. Les arabino-(4-O-méthylglucurono)-xylane, eux, sont constituées d'une ossature d'anhydroxylose avec des embranchements contenant des groupes d'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique et des unités L-arabinofuranose tous deux liés en position α .

2.2.3 Lignine

La lignine est un réseau de polymères polyphénoliques tridimensionnel, amorphe, hautement réticulé et constitué de différentes unités phénylpropanes. Elle se retrouve dans la lamelle moyenne de la fibre et en plus grande quantité dans la paroi secondaire. Alors que dans les feuillus, les proportions de lignine se situent entre 15 et 23%, dans les résineux, elles oscillent entre 25 et 35% (16). Le mélange sapin-épinette en contient, en moyenne, 29%.



Structure chimique partielle de l'arabino-(4-O-méthylglucurono)-xylane du bois résineux.

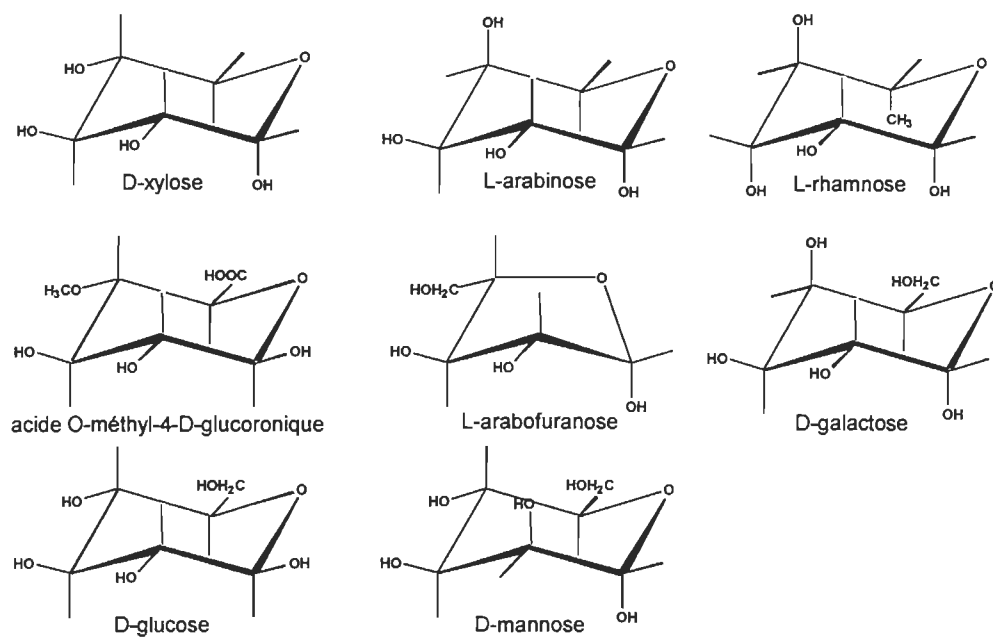


FIGURE 2.3 Structure chimique des principales hémicelluloses de résineux (13)

Sur le plan structurel, les unités phénylpropanes constituant la lignine sont au nombre de trois: Guaiacylpropane, syringylpropane et hydroxyphénylpropane (figure 2.4). Ce qui distingue la lignine des résineux de celle des feuillus est leur quantité très élevée de guaiacylpropane par rapport au syringylpropane, la quantité d'hydroxyphénylpropane y étant très minime. Dans les feuillus, la proportion de syringylpropane est légèrement supérieure ou égale à celle de guaiacylpropane.

2.3 Structure physique du mélange sapin-épinette

Le tableau 2.2 (17) indique que l'arrangement des cellules des feuillus diffère de celui des résineux en ce sens que les feuillus contiennent trois sortes de cellules soit: fibres, vaisseaux et parenchymes tandis que les résineux en possèdent deux types dont les trachéides qui constituent 90% du volume, le reste étant des parenchymes.

Physiquement, les fibres de résineux sont plus longues, de plus diamètre et plus souples que celles des feuillus. Ce qui leur confère des propriétés de résistance plus élevées. Par contre, la densité des résineux est inférieure à celle des feuillus à cause de leur paroi moins épaisse et de l'ouverture plus grande du lumen. Cette densité a un effet négatif sur le rendement en pâtes des copeaux.

2.4 Réactions des constituants du bois

Pour comprendre les phénomènes qui se produisent au cours d'un procédé de mise en pâte chimique, les sections suivantes traitent des réactions entre chaque constituant du bois et les produits chimiques.

2.4.1 Réactions de la cellulose et des hémicelluloses

Les glucides réagissent de différentes façons au contact des produits chimiques. Ces réactions sont importantes puisqu'elles ont un effet sur le rendement et la qualité de la pâte selon les espèces de bois utilisées et des conditions de cuisson. Dans une cuisson alcaline, les principales réactions sur les glucides sont la réaction de peeling, l'hydrolyse

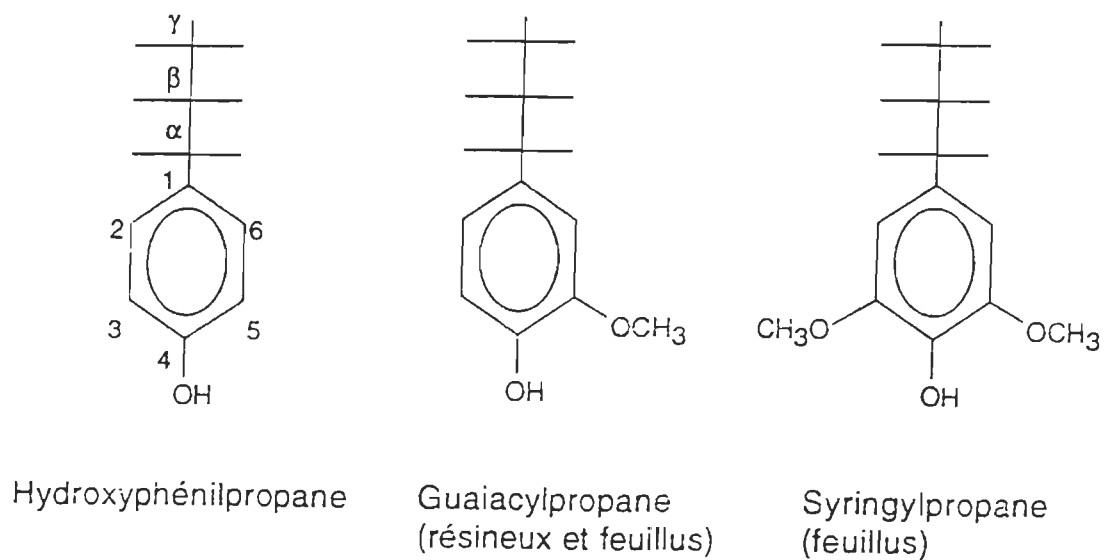


FIGURE 2.4 Motifs de la lignine.

TABLEAU 2.2 Principales cellules du mélange sapin-épinette et du bouleau (17).

| | Sapin-Épinette | | Bouleau blanc | | |
|------------------------------|----------------|------------|---------------|----------|------------|
| | Trachéide | Parenchyme | Fibre | Vaisseau | Parenchyme |
| Longueur des fibres (mm) | 3,5 | 0,12 | 1,5 | 1,0 | 0,12 |
| Diamètre (µm) | 35 | 12 | 20 | 65 | 12 |
| Facteur L/D | 100 | 10 | 70 | 15 | 10 |
| Épaisseur de la paroi (µm) | 1,5 | 1,0 | 3,8 | 2,7 | 1,0 |
| Volume de la cellule (%) | 90 | 10 | 76 | 11 | 13 |
| Densité (g/cm ³) | 0,35-0,40 | | 0,53 | | |

alcaline des liaisons glycosidiques et la saponification des groupements acétyles dans le cas des hémicelluloses (12).

2.4.1.1 Gonflement de la cellulose

La cellulose réagit par gonflement. Le gonflement est un phénomène par lequel les pores des fibres de cellulose partiellement remplies de lignine et d'hémicelluloses sont pénétrés par les produits chimiques pour subséquemment faire gonfler la fibre de cellulose.

La figure 2.1 représente la cellulose avec ses groupements hydroxyles libres primaires et secondaires. Ces groupements ont une très forte affinité pour les solvants polaires, en particulier, pour l'eau. En contact avec la cellulose, ces solvants provoquent son gonflement. En présence d'un solvant polaire, les liaisons hydrogènes entre les molécules de cellulose sont remplacées par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et les molécules de solvant. Cette réaction se produit à travers les régions amorphes des microfibrilles, dans ce cas, on parle de gonflement intercristallin. Quand la pénétration se fait à travers les régions amorphes et les régions cristallines comme c'est le cas des produits chimiques, le gonflement est dit intracristallin (18).

2.4.2 Réactions de la lignine

La lignine est une substance aromatique (19) (figure 2.5) (20). Les réactions de dégradation de composés modèles de la lignine ont mené à la conclusion que les unités monomères de guaïacylpropane sont principalement reliées par des liaisons éther et par des liaisons carbone-carbone (C-C). En effet, 40 à 60% de liaisons éther sont de type guaïacylglycérol- β -aryl éther ou de structure β -O-4', 10% sont de type phénylcoumaran β -5' et de structure α -O-4', 5% sont de type biphényle éther ou de structure 4-O-5'. Concernant les liaisons C-C, 5 à 10% sont de type diarylpropane ou de structure β -1', 5% de type pinorésinol ou de structure β - β ' et 10% de type biphényle ou de structure 5-5' (21) (figure 2.6).

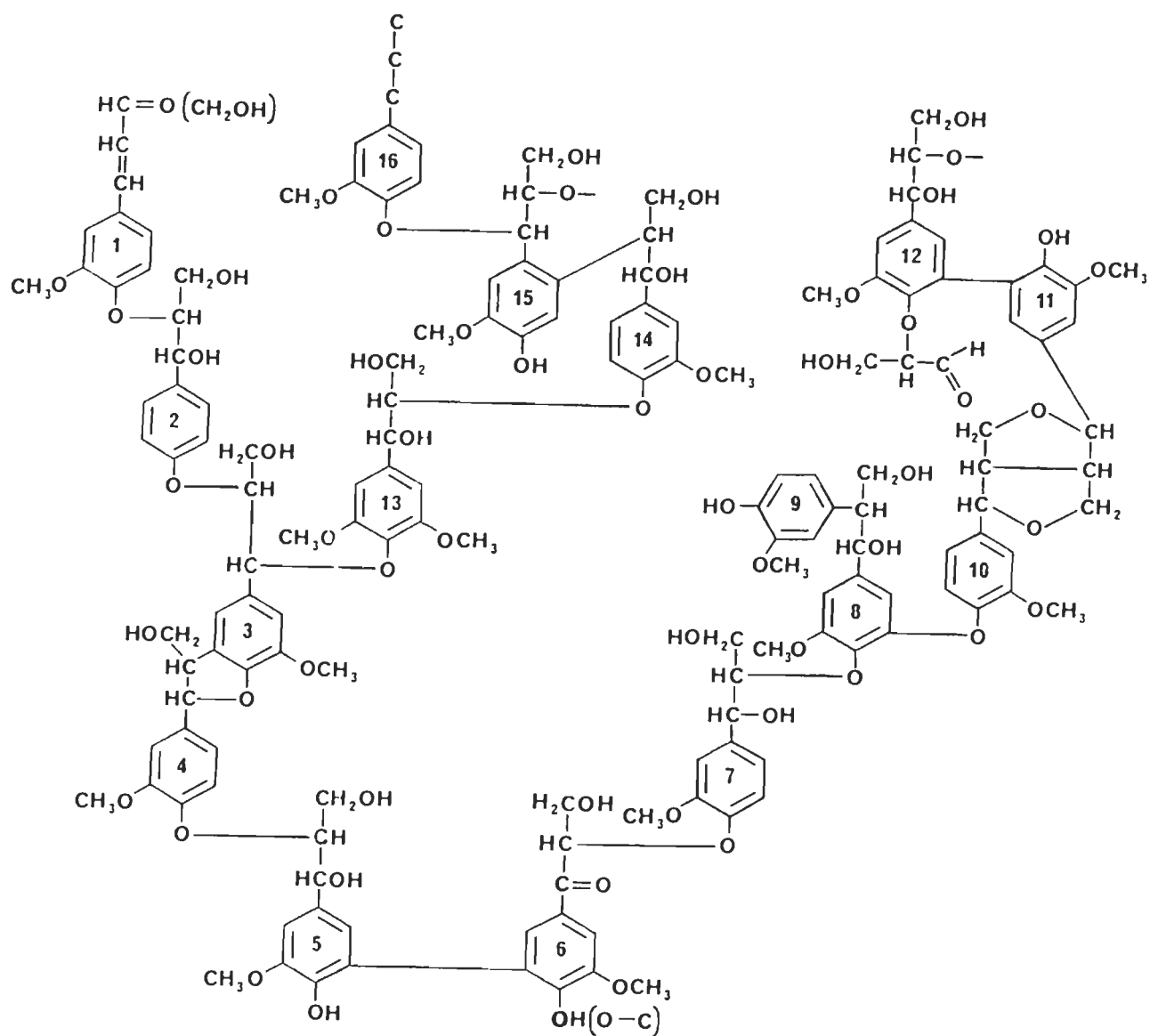


FIGURE 2.5 Structures principales de la lignine de résineux.

Exemple de liaisons

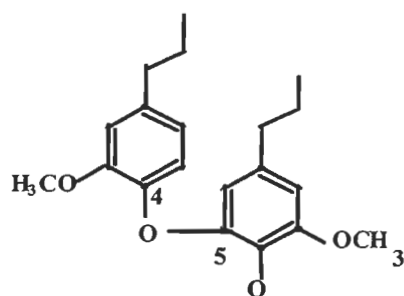
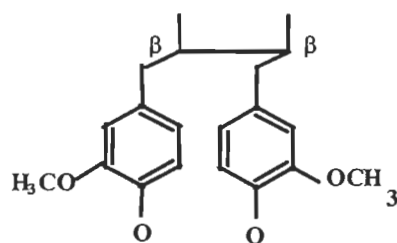
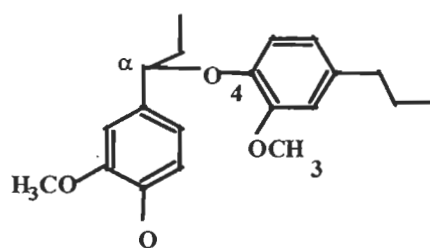
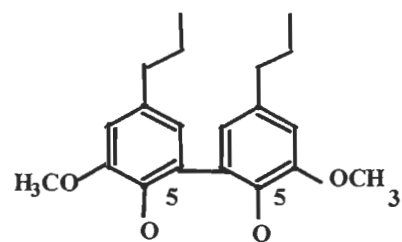
**Lien 4 - O - 5****Lien β - β** **Lien α - O - 4****Lien 5 - 5**

FIGURE 2.6 Liaisons interunitaires de la molécule de lignine

Les liaisons éther sont impliquées dans les liaisons complexes de la lignine avec les glucides et dans plusieurs réactions menant soit à la biogénèse de la lignine, soit à l'enlèvement de la lignine dans les procédés de mise en pâte chimique.

Lorsque la lignine se dégrade, ses fragments peuvent se condenser en des molécules de lignine de plus hauts poids moléculaires insolubles. Cette réaction de condensation peut avoir lieu soit entre les fragments de lignine dissoute, soit entre les fragments de lignine non dissoute, soit entre un fragment de lignine dissoute et un fragment de lignine non dissoute.

2.5 Réactions des produits chimiques avec les constituants du bois

2.5.1 Hydroxyde de sodium (NaOH)

2.5.1.1 Réactions avec les glucides

En présence de NaOH, la cellulose réagit par gonflement intracristallin et se dégrade par réaction de peeling. Cette dernière provoque le rétrécissement graduel des chaînes de cellulose par un mécanisme d'élimination en β . Elle est favorisée par la présence de groupement terminal réducteur des molécules de cellulose. La cellulose se dépolymérise à partir de ce groupement via un réarrangement des groupements terminaux. Après ce type de dégradation, une réaction appelée «réaction d'arrêt» surgit et résulte en la stabilisation du groupement terminal réducteur. L'oxydation de la cellulose génère un groupement carbonyle. Ce groupement facilite l'amorçage de la réaction de peeling.

Les hémicelluloses comme le xylane, le galactoglucomannane subissent aussi la réaction de peeling. Ils possèdent une réactivité variant selon l'accessibilité, la réticulation, le type de sucre et les liaisons glycosidiques impliquées. En solution alcaline, les galactoglucomannanes de résineux sont rapidement dissous et dégradés à basse T° .

Le contraire se produit avec les xylanes des feuillus qui résistent dans une large mesure à la solution alcaline à cause de leur groupement acide galacturonique, adjacent au groupement terminal réducteur du xylose. L'emplacement de cet acide provoque un encombrement stérique inhibant ainsi la réaction de peeling une fois le groupe terminal de xylose déplacé.

Une autre réaction importante subie par les glucides en présence d'hydroxyde de sodium est l'hydrolyse alcaline des liaisons glycosidiques. Lindberg (22), Corbett et Richards (23) ont démontré qu'à des températures supérieures à 170°C, l'hydrolyse alcaline à l'intérieur de la chaîne de cellulose se produit par rupture de la liaison glycosidique ce qui génère de nouveaux groupements terminaux réducteurs favorables à la réaction de peeling.

Quant aux hémicelluloses, leurs groupements acétyles sont saponifiés en présence d'hydroxyde. Ces groupements instables dans la soude caustique sont complètement dégradés très tôt au cours de la cuisson.

Toutes les réactions précitées sont néfastes pour le papétier qui utilisent des copeaux résineux car le rendement de la pâte et certaines propriétés physico-mécaniques en dépendent.

2.5.1.2 Réactions avec la lignine

En milieu alcalin, l'hydroxyde est l'élément moteur de la dégradation de la lignine en dépit du fait que seulement une petite partie de la concentration d'alcali participe à cette réaction. Les mécanismes de dégradation de la lignine avec l'hydroxyde sont plus ou moins compris. Par contre, selon Gierer (24), les ions hydroxyles agiraient comme des agents nucléophiles et briseraient certains types de liaisons éther. Ainsi, les liaisons α -aryl éther des unités phénoliques seraient brisées par voie des intermédiaires quinoneméthides rendant la lignine plus soluble et plus enclin à être impliquée dans

d'autres réactions de dégradation (25). De plus, les liaisons β -aryl éther des unités non-phénoliques se briseraient pour libérer des groupes phénoliques et glycoliques. La libération de ces derniers résulterait en la séparation complète des unités avoisinantes de la structure de la lignine et en la formation de petits fragments plus solubles. Malheureusement, toutes ces réactions de dégradation n'ont pas empêché des réactions de condensation de la lignine. Ces réactions sont les plus néfastes pouvant se produire au cours d'une cuisson, car il est très difficile de séparer la lignine condensée des fibres.

2.5.2 Sulfure de sodium (Na_2S)

Si le procédé kraft est confortablement établi industriellement, c'est pour une très grande part à cause de l'utilisation additionnelle du Na_2S qui confère une très forte résistance aux pâtes. Il a été démontré que très tôt dans la cuisson, 33% d'hydrosulfure de sodium (NaSH), produit par l'hydrolyse du Na_2S , diffuse à l'intérieur des copeaux (26). La présence de composés sulfurés réduit la dégradation des glucides.

2.5.2.1 Réactions avec les glucides

Dans une cuisson kraft, le Na_2S se décompose en présence d'eau en hydrosulfure et en hydroxyde de sodium. L'hydrosulfure empêche la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses, en particulier, des galactoglucomannanes des résineux. Il réagit avec les groupements carbonyles formés après l'hydrolyse alcaline des liaisons glycosidiques. La réaction de peeling, néfaste aux glucides, est, par conséquent, inhibée puisque le groupement terminal réducteur est transformé en unité terminale réductrice thiolée (27). Les glucides sont stabilisés et le rendement de la pâte ainsi que certaines propriétés physiques sont améliorés.

2.5.2.2 Réactions avec la lignine

Le sulfure de sodium réagit, au cours d'un procédé kraft, sélectivement avec les constituants du bois en accélérant le taux de dégradation de la lignine et en protégeant les glucides contre la réaction de peeling. Tel que mentionné, la lignine, une fois fragmentée, a tendance à se condenser via les liaisons éther entravant ainsi sa solubilité dans la liqueur de cuisson. L'hydrosulfure inhibe la condensation des fragments de lignine formés par le clivage des liaisons β -aryl éther dans les unités phénoliques par la voie des intermédiaires épisulfures (28). Ainsi, l'intermédiaire quinoneméthide réagit rapidement avec l'hydrosulfure pour permettre d'augmenter la solubilité des copeaux dans la liqueur noire.

2.5.3 Anthraquinone

Un des meilleurs moyens d'accélérer davantage le taux de délignification, d'augmenter le rendement et par le fait même, d'améliorer certaines propriétés physiques des pâtes est d'utiliser des additifs ayant un effet sélectif sur les constituants des copeaux. Parmi ces additifs, l'anthraquinone paraît un successeur potentiel et éventuel du Na_2S quand on pense aux problèmes environnementaux suscités par les émissions de composés de soufre réduit (29).

2.5.3.1 Réactions avec les glucides

En réaction avec les glucides, l'anthraquinone (6,30,31,32) oxyde les groupements carbonyles réducteurs en acides aldoniques correspondants pour ensuite être réduite en hydroanthraquinone (HAQ) soluble en milieu alcalin. Sous cette forme acide, la réaction de peeling est inhibée et les glucides, en particulier, les glucomannanes des résineux, sont mieux retenus dans la pâte.

2.5.3.2 Réactions avec la lignine

On ne peut expliquer clairement comment l'anthraquinone réagit avec la lignine. Toutefois, à l'aide de composés modèles de la lignine, on suppose que l'anthraquinone, après être réduite en hydroanthraquinone, réagirait avec le segment quinoneméthide des

fragments de lignine (6,30,31,32). Elle empêche les fragments de se condenser et facilite leur solubilité dans la liqueur de cuisson.

2.5.4 Méthanol

Afin de résoudre partiellement le problème d'odeur dégagée par les procédés de mise en pâte chimique comme le procédé kraft, l'utilisation d'un solvant s'avère nécessaire. Dans notre étude, on utilise une petite quantité de méthanol pour nous permettre une réduction de la sulfidité.

2.5.4.1 Réactions avec les glucides

Le méthanol est un solvant polaire ayant une grande affinité pour les glucides (12,33). Il réagit avec la cellulose par gonflement intercrystallin, il pénètre les pores des microfibrilles des régions amorphes sans pour autant affecter la structure cristalline de la cellulose. L'utilisation du méthanol provoque la méthanolyse de la liaison glycosidique de la cellulose et des hémicelluloses.

2.5.4.2 Réactions avec la lignine

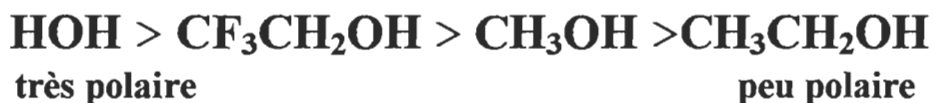
La solubilité de la lignine dans un solvant se fait selon des critères bien définis dont les plus importants sont:

- 1) la capacité du solvant, de former des liaisons hydrogènes.
- 2) le paramètre de solubilité de Hildebrandt du solvant ou sa densité d'énergie cohésive doit être approximativement de 11 cal/cm^3 (34).

Le méthanol est un bon solvant polaire, il peut former des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles de la lignine. Sa densité d'énergie cohésive est de 14 cal/cm^3 , l'eau étant le plus polaire de tous les solvants hydroxyliques (tableau 2.3) (35),

le méthanol, dans un environnement aqueux, voit sa polarité augmenter de beaucoup et pénétrer plus facilement à travers les molécules de lignine (36,37).

TABLEAU 2. 2 Degré de polarité de certains solvants hydroxyliques importants.



Les études comparatives de Nakano et coll. (38) ont montré que les composés modèles de lignine, comme l'alcool vanillique et l'alcool vératrique, subissent une méthylation en position α de la chaîne latérale par le méthanol en milieu alcalin. Cette méthylation augmente le taux de délignification en protégeant les fragments de lignine solubilisée contre les réactions de condensation (figure 2.7) (39).

Baumeister (40) a montré que le taux de délignification est accéléré en milieu alcoolique. Les molécules de lignine préalablement fragmentées par l'hydroxyde ne se condensent pas, elles sont solubles dans le méthanol. Leur évacuation dans la liqueur noire après cuisson devient donc plus facile.

2.6 Aspects physiques des cuissons alcalines

Si les procédés de mise en pâte chimique existent, c'est à cause de la présence de la lignine. En effet, cette substance est fortement concentrée dans la lamelle moyenne mais également dans la paroi secondaire où elle est chimiquement complexée avec les glucides, en particulier, à la cellulose. Sa présence est responsable de la réversion photochimique et des faibles propriétés de résistance de tous les produits à base de pâte mécanique. Lesquels produits sont réduits à des usages de courte durée.

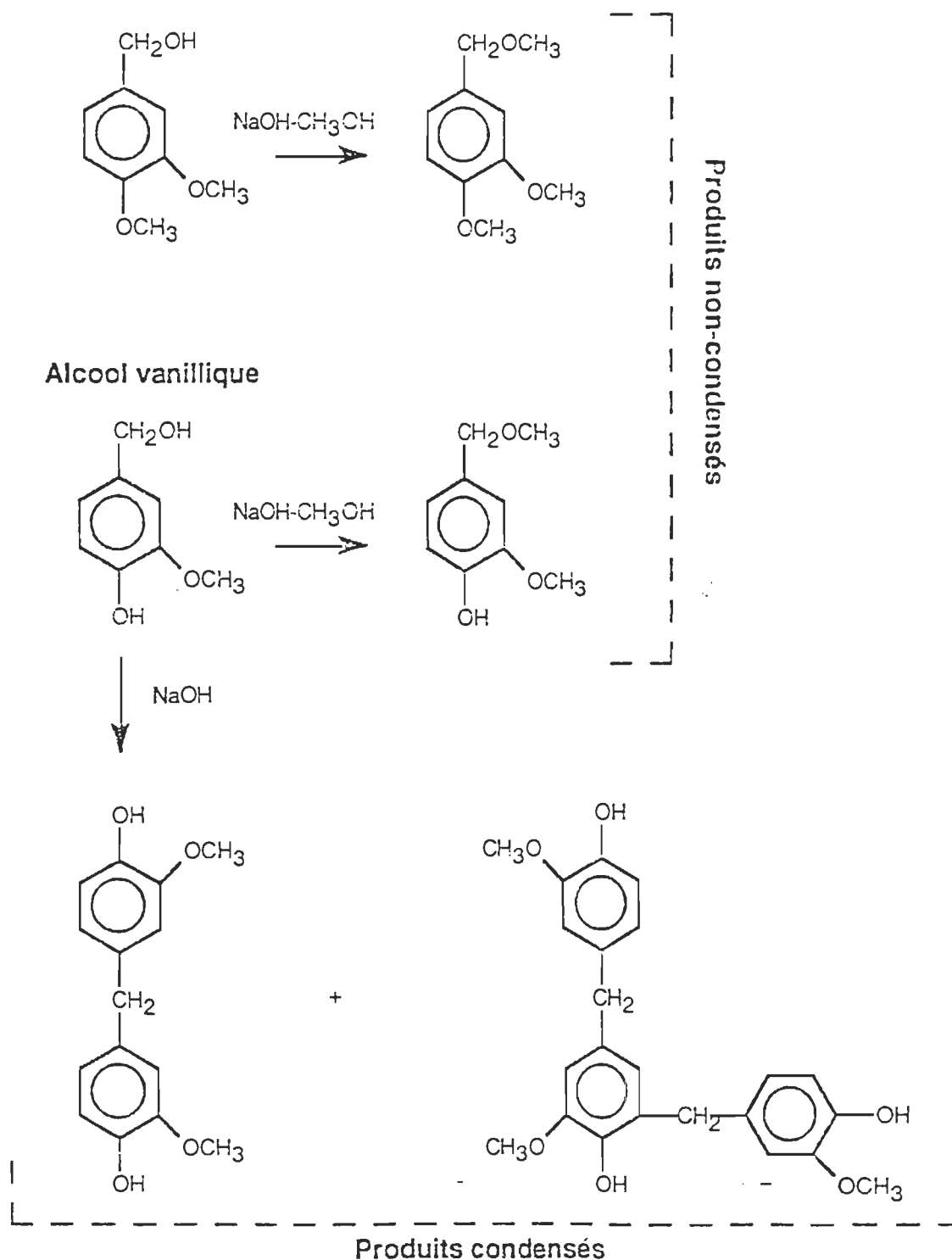


FIGURE 2.7 Mécanisme de méthylation de l'alcool vératrique et de l'alcool vanillique par le méthanol en milieu alcalin.

Les copeaux étant composés de fibres fortement adhérentes les unes contre les autres par la lignine de la lamelle moyenne et de la paroi secondaire, l'objectif principal de toute cuisson alcaline est de séparer les fibres en solubilisant la lignine. Cet enlèvement de la lignine ne peut se faire sans une imprégnation entière et uniforme des copeaux par la liqueur de cuisson. Cette imprégnation se fait en deux étapes: par pénétration et par diffusion (41).

2.6.1 Pénétration

C'est le passage de la liqueur de cuisson à travers les structures capillaires des copeaux sous l'effet des forces de tension naturelle de surface ou d'une pression appliquée. Cette sorte d'écoulement est mieux exprimée par l'équation de Poiseuille:

$$V/t \propto nr^4 \Delta P / L \eta \quad [2.1]$$

où V est le volume de liquide passant à travers le capillaire au temps t

n est le nombre de capillaires

r est le rayon du capillaire

L est la longueur du capillaire

η est la viscosité du fluide

ΔP est la différence de pression ou la force motrice à travers la structure du capillaire.

Cette équation nous indique que la pénétration est gouvernée par le taux d'écoulement de la liqueur (V/t). Ce taux est proportionnel au nombre de capillaires, à leur rayon et à la différence de pression; et inversement proportionnel à leur longueur et à la viscosité de la liqueur de cuisson. Pour un mélange de copeaux de sapin-épinette, si on fixe le nombre, le rayon et la longueur des capillaires, toute perturbation au cours d'une cuisson qui augmente la pression et/ou diminue la viscosité de la liqueur de cuisson améliore l'imprégnation des copeaux par la liqueur de cuisson. Ainsi, le nombre, le rayon et la longueur des capillaires des résineux étant différents de ceux des feuillus, on peut

conclure que le transfert de masse de la liqueur de cuisson à travers les résineux diffèrera de celui de la liqueur de cuisson à travers les feuillus. Dans les résineux, le mouvement vertical se fait à travers le lumen et le mouvement latéral à travers les ponctuations aréolées dans la paroi cellulaire. La pénétration alcaline s'effectue dans les directions longitudinale, radiale et tangentielle à des débits égaux.

Dans un procédé kraft conventionnel, la présence du méthanol peut être considérée comme un agent perturbateur. Pendant la cuisson, le méthanol, à cause de sa température d'ébullition (65°C) augmente la pression dans le lessiveur. Le méthanol diminue également la viscosité de la liqueur de cuisson (35). En vertu de l'équation de Poiseuille, l'augmentation de la pression associée à la diminution de la viscosité provoquées par le méthanol contribuent à une meilleure uniformisation du taux d'écoulement de la liqueur de cuisson dans les copeaux.

2.6.2 Diffusion

Contrairement à la pénétration, la diffusion est le passage des ions chimiques du milieu le plus concentré (liqueur de cuisson) à un milieu moins concentré qui est la quantité de liquides de la liqueur de cuisson se trouvant dans les copeaux par pénétration. C'est le mécanisme principal par lequel les ions chimiques comme le HO^- et le HS^- atteignent les sites disponibles des copeaux déjà saturés de liqueur. Dans une certaine mesure, la diffusion est le complément de la pénétration puisque celle-ci facilite la saturation des copeaux de liquides. En augmentant la température de pénétration, on accélère le taux de diffusion des produits chimiques à travers les copeaux.

En plus de la température, le pH influence la diffusion. Dans une cuisson kraft, le pH initial de la liqueur est supérieur à 13. La diffusion des ions inorganiques a lieu dans les directions longitudinale, radiale et tangentielle à des taux similaires; le facteur déterminant étant la dimension des copeaux sur le plan épaisseur. Les ions diffusent plus rapidement à travers le grain. Au fur et à mesure que la cuisson s'accroît, le pH de la

liqueur diminue, le taux de diffusion s'accroît plus dans le sens longitudinal que dans le sens transversal. Les ions diffusent plus rapidement le long du grain.

2.6.3 Paramètres pour la cuisson alcaline

L'utilisation du méthanol dans un procédé a pour objectif de réduire le dégagement d'odeur provenant de l'émission des composés de soufre réduit. Pour ce faire, l'alcool, ne doit en aucun cas nuire au processus de libération de la lignine contenue dans les copeaux. Cette lignine soluble se décompose en radicaux phénoxyles libres instables qui ont la possibilité de rendre à nouveau la lignine insoluble via des réactions de condensation. En solution fortement alcaline et à haute température, la lignine est fragmentée et solubilisée sous forme de sels de sodium. En utilisant le méthanol dans une solution alcaline, la réactivité des fragments augmente, la présence de l'alcool modifiant les groupements hydroxyles phénoliques par méthylation. Les fragments méthylés de lignine sont très solubles et ne se condensent pas. Cet effet s'avère très bénéfique et pour l'environnement, et pour les industries du procédé kraft.

Le processus de délignification en présence de méthanol doit être sélectif pour protéger les propriétés de résistance de la pâte. Les propriétés de résistance dépendent étroitement de la teneur en glucides. Il importe de contrôler les paramètres de la cuisson tels que la charge chimique sur le bois, le rapport liqueur/bois (L/B), le temps, la température de cuisson, la concentration d'alcool.

2.6.3.1 Charge chimique sur le bois

Le rapport charge chimique/bois est un des meilleurs moyens utilisés pour contrôler le procédé de cuisson. Dans le procédé kraft, la charge chimique est représentée par l'alcali actif (AA) et la sulfidité dont la quantité dépend des espèces de bois, des conditions de cuisson, du degré requis de délignification etc. Dans une cuisson kraft, la liqueur de cuisson est une solution aqueuse d'hydroxyde et de sulfure de sodium. Les concentrations de ces produits sont déterminées en fonction des taux

d'alcali et de sulfidité désirés. La concentration d'alcali doit toujours être en excès, le pH final doit être supérieur à 9 afin d'éviter la redéposition de la lignine sur les fibres. Pour un contrôle efficace d'une cuisson, la mesure de l'alcali résiduel (AR) et du pH final de la liqueur noire est impérative.

L'hydroxyde de sodium dans la liqueur de cuisson ne sert pas uniquement à la délignification des fibres mais contribue aussi à la dégradation des glucides en sucres acides, ce qui se traduit par une perte de rendement surtout dans le cas des résineux. La dégradation se situe au niveau des hémicelluloses en particulier les galactoglucomannanes. Une quantité d'alcali sert à neutraliser les sucres acides, l'acide acétique et l'acide formique libérés par les copeaux pendant la cuisson (42,43).

2.6.3.2 Rapport liqueur/bois

Le rapport liqueur/bois est très important, il permet l'uniformisation de la pénétration de la liqueur et la diffusion des ions chimiques à travers les copeaux. La détermination de ce rapport dépend de la dimension du lessiveur et du niveau de compression des copeaux. Le rapport utilisé généralement se situe entre 3 et 5, ce qui représente environ 75% du volume du lessiveur.

2.6.3.3 Temps et température de cuisson

Dans les cuissons kraft effectuées dans des lessiveurs discontinus, on ne saurait traiter de température de cuisson sans y associer le temps ou la durée de la cuisson. La température est un facteur aussi important que les réactifs chimiques, les réactions des composants du bois dans le lessiveur sont très sensibles à la variation de température. D'où l'importance de la combinaison entre les divers temps de cuisson et la température à chacun de ces temps.

Suite à l'importance de cette combinaison, Vroom (44) a exprimé comme une simple valeur numérique les variations du temps de cuisson en fonction de la température. Cette variable numérique est connue sous le nom de Facteur H.

Une cuisson, selon Aurell et Hartler (45), s'effectue suivant un programme temps-température où il se produira une montée linéaire entre 70 et 170°C, pendant 100 minutes dans notre cas. Après ce temps de montée, la durée de la cuisson dépendra des objectifs fixés sauf que la température doit être maintenue constante (figure 2.8).

Les réactions des composants du bois par rapport à la température sont diverses. Avant l'atteinte de la température prédéterminée de la cuisson (70°C), c'est-à-dire au cours du préchauffage, les copeaux dans le lessiveur s'entassent pour mieux être complètement immergés dans la liqueur de cuisson. Lorsque la température atteint 70°C dans le lessiveur, une très forte quantité de matières extractibles sont neutralisées et déplacées: les groupements acétyles se saponifient. Les galactoglucomannanes et les arabinogalactanes sont facilement dissoutes dans la liqueur. Les galactoglucomannanes de résineux de 70°C à une température supérieure à 100°C, plus de 70% s'en sont déjà déplacées. Toutes ces opérations occasionnent une diminution immédiate au niveau de la concentration d'alcali.

Quant à la cellulose, 10% sont dégradées autour de 120-130°C via l'hydrolyse alcaline des liaisons β -glycosidiques et/ou la réaction de peeling. Lorsque la température maximale de cuisson (170°C) est atteinte, on assiste à une stabilisation de la dégradation cellulosique.

Au début de la cuisson, la solubilisation de la lignine est guidée par le phénomène de diffusion des ions de la liqueur. Au fur et à mesure que la température augmente, les effets de l'alcali sur la délignification se font sentir. D'où l'importance que le temps de montée soit lent avant 140°C afin de permettre une bonne pénétration de l'alcali au centre des copeaux. Après 140°C (46), si l'alcali n'est pas en quantité suffisante dans les

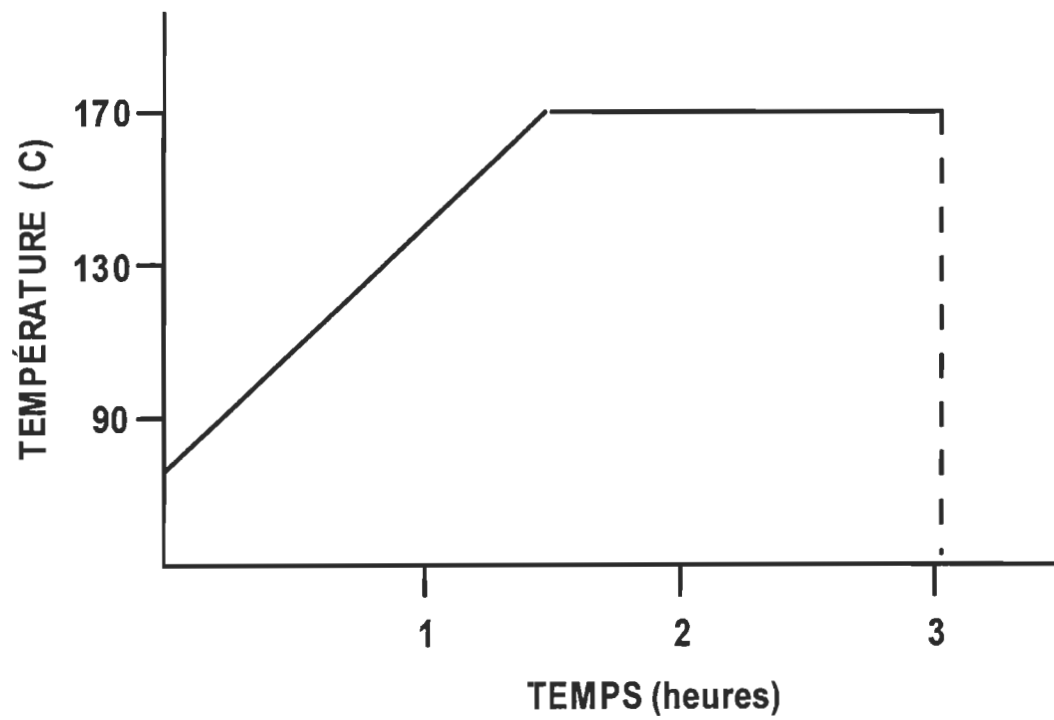


FIGURE 2.8 Variation de la température par rapport au temps de cuisson

copeaux, les fragments de lignine vont se condenser. A la température de 170°C, plus de 40% de lignine sont déjà dégradées. La poursuite de la délignification dépend de la durée de la cuisson et de la concentration d'alcali. Soulignons que la concentration d'alcali varie proportionnellement au taux de délignification.

Dans une cuisson, le fait de fixer la température maximale à 170°C, à la rigueur, à 190°C (47) permet d'éviter que les glucides, en particulier, la cellulose ne se dégradent davantage. Cette dégradation supplémentaire peut se produire à des températures supérieures à 190°C. Pour l'éviter, il faut diminuer le temps de cuisson en conséquence (48).

2.6.3.4 Concentration en alcool

Le méthanol ne réagit pas chimiquement avec les constituants du bois mais bien à la manière d'un solvant et comme un catalyseur au point d'être récupérable et même réutilisable.

Deux hypothèses prédominent l'utilisation d'alcool dans la cuisson: l'une suggère qu'il contribue à accélérer le processus de délignification en accroissant l'inhibition des réactions de condensation des fragments de lignine. Cette inhibition étant déjà entreprise par les ions HS^- et l'HAQ. La seconde soutient que la concentration d'alcool dans la liqueur de cuisson possède une limite (~50%) après laquelle il se produira une redéposition de la lignine à la surface des fibres (49,50,51,52).

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Préparation des copeaux

Le bois utilisé pour la réalisation de ce projet est un mélange de résineux dans la proportion de 25% de sapin beaumier et de 75% d'épinette noire. Ce mélange a une siccité oscillant autour de 40% et provient de l'usine Kruger de Trois-Rivières. Ces copeaux ont été classés sur un tamis vibrant et ceux dont l'épaisseur varie entre 2 et 6 mm ont été conservés. Après classage, ils ont été séchés à l'air à température ambiante pendant environ deux semaines. Les copeaux ont été cuits selon le procédé kraft, l'enlèvement des morceaux d'écorce n'étant pas nécessaire. Les impuretés, comme les noeuds et les copeaux en putréfaction, ont par contre été éliminés.

La siccité des copeaux a été mesurée à chaque semaine. Pour chaque cuisson, 900 g sec de copeaux ont été introduits dans le lessiveur. Cette quantité comprend la quantité de copeaux utilisée pour la détermination du rendement.

Les copeaux d'épaisseur variant entre 2 et 6 mm ont été utilisés pour notre cuisson alcaline. Les copeaux de 6 mm et plus ont été rejetés afin de s'assurer une imprégnation uniforme. Les copeaux fins dont l'épaisseur est inférieure à 2mm développent une haute résistance à l'écoulement de la liqueur et bloquent les tamis de collection de la liqueur. Les copeaux épais et fins sont donc à l'origine de trop de pertes de matières avec leur haut taux de rejets.

3.2 Appareil de cuisson

Le procédé de mise en pâte a été effectué dans un lessiveur double de laboratoire discontinu de type M & K d'une capacité de 6,4 litres (figure 3.1). Ce lessiveur est recouvert et renforcé d'un isolant qui le protège contre toute élévation de température et de pression. La circulation dans le lessiveur se fait à l'aide d'une pompe située sous le lessiveur. Cette pompe propulse la liqueur de cuisson vers le haut dans le grand panier contenant les copeaux et le petit panier de rendement préalablement rempli de copeaux à un débit de 4 litres par minute de façon cyclique tout au cours de la cuisson. Le chauffage du lessiveur se fait indirectement via un échangeur de chaleur dans le système de circulation de la liqueur. Cet échangeur de chaleur est formé d'un élément électrique qui fonctionne en continu, et d'un autre élément électrique permettant de contrôler la température. Le lessiveur est muni d'une vanne d'échappement des gaz qui nous permet de réduire la pression de la cuisson kraft conventionnelle lorsque la température atteint 100°C, et d'évacuer les gaz sulfureux à la fin de la cuisson. Du bas du lessiveur, on retrouve la vanne de vidange par laquelle on peut récupérer la liqueur noire en totalité ou en partie pour fin d'analyse.

3.3 Prétraitement des copeaux

Suite à leur période de séchage, les copeaux, utilisés pour les cuissons en vue de récupérer et de recirculer le méthanol, et pour fin d'analyse des propriétés physiques des pâtes, doivent être prétraités à la vapeur pour chasser l'air et ouvrir les pores suffisamment pour qu'il y ait une meilleure imprégnation. Les copeaux (900 g sec) sont chargés dans le lessiveur et subissent un traitement à la vapeur pendant 45 minutes à une $T_{éb}$ de 100°C.

3.4 Cuisson des copeaux

Les copeaux sont insérés dans le lessiveur et immergés dans la liqueur blanche.

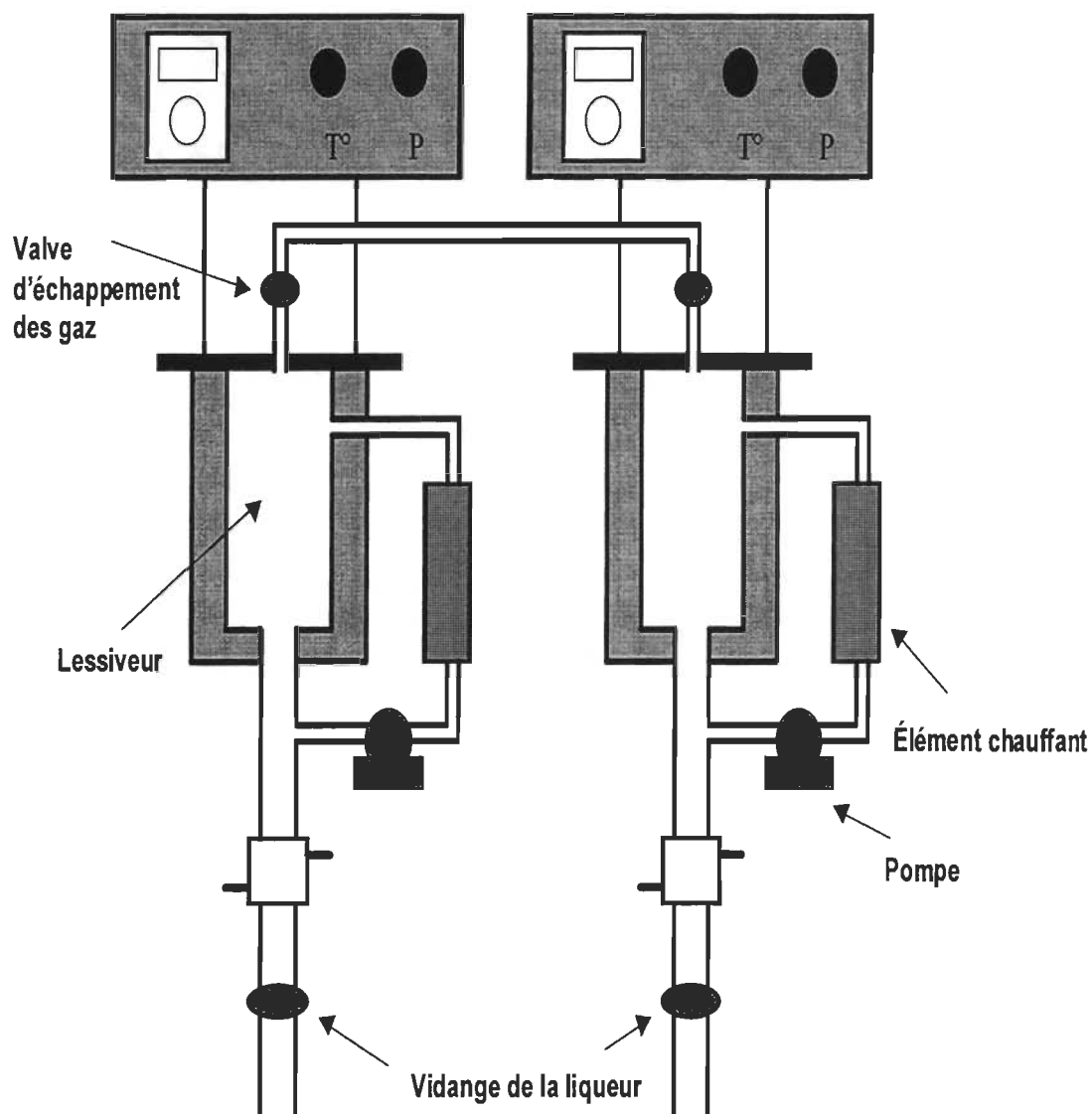


FIGURE 3.1 Lessiveur double discontinu de laboratoire (M/K System)

3.4.1 Préparation de la liqueur blanche

Cette liqueur de cuisson est:

1) pour les cuissons kraft conventionnelles, une solution aqueuse d'hydroxyde et de sulfure de sodium.

2) pour les cuissons kraft avec MeOH, la même solution ci-haut mentionnée additionnée d'une concentration de méthanol.

3) pour certaines cuissons, de faibles quantités d'anthraquinone sont ajoutées.

La quantité de NaOH est ajoutée dans le lessiveur sous forme de solide. Son degré de pureté a été mesuré par titrage acide - base et varie entre 97 et 98%. Il en est de même du Na_2S dont le degré de pureté oscille entre 44 et 46%, le pourcentage restant étant de l'eau. Pour déterminer les quantités à ajouter, on tient compte de l'alcali actif et du taux de sulfidité désirés. L'anthraquinone utilisée provient de la compagnie Westvaco et les concentrations introduites dans nos cuissons sont de 0,05% et de 0,10%. Le méthanol provient de Anachemia.

3.4.2 Démarrage de la cuisson

Après la fermeture du lessiveur, on démarre la cuisson en mettant sous tension de façon respective les systèmes de pompage, de chauffage et de contrôle de température du lessiveur. Pour le déroulement de la cuisson du point de vue réactionnel, se référer à la section 2.6.

La cuisson terminée, on évacue les gaz malodorants par barbotage dans un récipient cylindrique rempli d'eau froide. Suite à l'arrêt, la vanne d'échappement des gaz est ouverte progressivement pendant environ vingt minutes jusqu'à abaissement de la pression relative à zéro et de la température à environ 100°C. Cette procédure a été suivie dans le cas des cuissons kraft conventionnelles avec ou sans anthraquinone. Pour

le procédé kraft-méthanol avec ou sans anthraquinone, immédiatement après avoir enlevé sous tension les systèmes de chauffage, on procède à la récupération du méthanol.

3.4.3 Récupération du méthanol

La récupération se fait en ouvrant graduellement la vanne d'échappement des gaz pour faire transférer le méthanol depuis le lessiveur de la cuisson à l'autre lessiveur contenant de l'eau déminéralisée refroidie à une température de 4°C. Le méthanol est transféré de la manière suivante: la température finale de la cuisson étant de 170°C, la $T_{éb}$ du méthanol de 65°C, celle de l'eau de 100°C, on s'attend à ce qu'à l'ouverture de la vanne d'échappement des gaz, le méthanol et l'eau s'évaporent très rapidement mais que le méthanol, à cause de sa plus faible $T_{éb}$ et de son plus faible volume soit le premier de ces deux solvants à s'évaporer pour finalement se condenser dans l'eau froide du lessiveur récepteur. Au cours de ce procédé d'évaporation, la pression dans le lessiveur de la cuisson diminue progressivement tandis qu'à un certain moment donné et simultanément, celle du lessiveur récepteur de l'alcool augmente extrêmement lentement. Quand la pression du premier lessiveur devient légèrement supérieure à celle du second, la vanne sur le couvercle de ce dernier est fermée pour éviter que la solution aqueuse de l'alcool ne retourne à nouveau dans le premier lessiveur. L'évacuation du méthanol terminée, les émissions de gaz seront acheminées dans le récipient d'eau du robinet jusqu'à ce que la pression relative arrive à zéro et la température à environ 100°C.

3.4.4 Évacuation de la liqueur noire

Suite à la fermeture du système de pompage, on ouvre la vanne de vidange pour évacuer la liqueur noire du lessiveur. L'évacuation se fait dans les systèmes de récupération après dilution de la liqueur.

3.4.5 Mesure de l'alcali résiduel

Quatre minutes avant la fin de chaque cuisson, un volume de liqueur noire (40 à 70 ml) est collecté. Ce volume sert à la détermination de l'alcali résiduel et du pH final de la cuisson. A la fin de la cuisson kraft, le niveau d'alcali résiduel doit être suffisant pour maintenir le pH entre 11,5 et 12,5. L'obtention de ce niveau d'alcali montre que le processus de délignification s'est bien déroulé et qu'il n'y a pas eu de redéposition de fragments de lignine condensés sur les fibres. L'alcali résiduel est mesuré via un titrage acide-base, avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0,1N.

3.5 Traitements post-cuisson des copeaux

Une fois la liqueur noire évacuée, les copeaux sont sortis du lessiveur. Ils sont lavés avec de l'eau froide afin de les débarrasser du plus d'impuretés possible et de la liqueur noire qui y serait emprisonnée.

3.5.1 Détermination du rendement des copeaux

Les copeaux du petit panier sont lavés et desintégrés en pâte. Après desintégration, la pâte est lavée par filtration sous vide. La pâte est par la suite séchée à l'étuve pendant 48 heures pour déterminer le rendement.

3.5.2 Désintégration des copeaux

Les copeaux du grand panier sont réduits en une suspension fibreuse dans un tritrateur à basse consistance pendant 20 à 30 minutes.

3.5.3 Tamisage et raffinage de la pâte

Pour nous permettre d'avoir une suspension bien homogène dépourvue de toute autre sorte d'impuretés, telles les particules plus larges et plus lourdes, qui ne seraient pas enlevées au cours du procédé de desintégration, la suspension de pâte est tamisée à une consistance minimale de 5%. Suite au tamisage, nous avons procédé à des analyses

chimiques comme l'indice kappa et la viscosité. Pour déterminer les propriétés papetières, nous avons raffiné la pâte avec une pile PFI à un indice d'égouttage de $272 \text{ mL} \pm 10 \text{ mL}$.

3.6 Méthodologie

Méthodologiquement, ce travail est divisé en cinq parties:

- 1) Élaboration d'un plan expérimental
- 2) Optimisation du procédé
- 3) Vérification des conditions optimales avec anthraquinone
- 4) Récupération et recirculation du méthanol
- 5) Analyse des propriétés physiques.

3.6.1 Élaboration d'un plan expérimental

Pour réaliser adéquatement ce projet, nous avons élaboré un plan expérimental dans le but de déterminer les conditions sous lesquelles l'ajout de méthanol permettra de réduire au minimum le taux de sulfidité. La concentration de méthanol doit aussi permettre un taux maximum de délignification avec un degré minimum de dégradation des glucides.

3.6.1.1 Programme d'expérimentation

Dans un premier temps, notre programme d'expérimentation comporte les paramètres expérimentaux suivants: T° , L/B, S, AA, facteur H. Les valeurs des quatre premiers paramètres de cuisson sont choisies d'après les données de la littérature et de celles des industries citées au tableau 3.1.

À partir de ces données, nous avons fixé le taux de sulfidité à 30%, celui de l'alcali actif à 18%, la température de cuisson maximale à 170°C et le rapport L/B à 4/1. Quant au facteur H, nous avons effectué plusieurs cuissons avec des facteurs H variant entre 500 et 2000 (tableau 3.2). Pour chacune de ces cuissons, l'alcali actif a été fixé à

18%, le rendement a été déterminé, l'indice kappa et la viscosité ont été mesurés (tableau 3.3).

D'après les données de la littérature, les valeurs de kappa des résineux doivent varier entre 20 et 30. Ainsi, on a pu observer que des facteurs H variant entre 700 et 1300 respectent cet intervalle de kappa et permettent de réduire la consommation d'énergie (figure 3.2).

3.6.1.2 Choix des facteurs et des niveaux

Les informations recueillies jusqu'ici sont nécessaires mais pas suffisantes pour mettre à exécution le plan expérimental. Donc, il faut un certain nombre de facteurs choisis selon un certain nombre de niveaux. Ces facteurs sont au nombre de quatre: AA, S, facteur H et pourcentage de méthanol tandis que les niveaux sont au nombre de trois dont deux bornes et un point central (tableau 3.4). Exemple pour l'alcali actif de ce tableau, les deux bornes sont 16 et 20% et le point central 18%.

Si l'on tient compte des facteurs et des niveaux, le nombre d'expériences à effectuer pour réaliser ce plan expérimental devait être de 3^4 (3 pour les niveaux, 4 pour les facteurs). Chacune de ces expériences étant reprise 3 fois, ce qui équivaut à 243 expériences. Ainsi, dans le but de diminuer le nombre d'expériences et de prédire la réponse par une équation mathématique, nous avons utilisé un design à 3 niveaux connu sous le nom de Design Box-Behnken (53).

3.6.1.3 Design Box-Behnken

Ce design est formé par combinaison d'un design factoriel à 2 niveaux (2^2) (tableau 3.5) avec un design de blocs incomplètement balancés (DBIB) (tableau 3.6). Pour faciliter la construction et l'interprétation de ce design, des variables codées sont utilisées à la place des variables d'entrée ou facteurs. Ces valeurs codées sont +1, 0, -1

TABLEAU 3. 1 Diverses conditions d'opération du procédé kraft.

| Paramètres | Littérature | Usine Domtar, Lebel-sur-Quévillon | Usine Carton Saint-Laurent |
|----------------------|-------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Sulfidité, % | --- | 30 | 28 |
| Alcali actif, % | --- | 17-18 | 18 |
| Rapport liqueur/bois | --- | 4 | --- |
| Facteur H | --- | 1350-1500 | 900 |
| Temps de montée, min | 90 | --- | 110 |
| Température max, °C | 170-173 | 166 | 168 |
| Temps de palier, min | 90 | 120 | 70 |
| Indice kappa | --- | 25 | 29-34 |

TABLEAU 3. 2 Conditions d'opération utilisées dans le procédé kraft

| Paramètres | Procédé kraft |
|----------------------|---------------|
| Sulfidité, % | 30 |
| Alcali actif, % | 18 |
| Rapport liqueur/bois | 4 |
| Facteur H | 500→2000 |
| Temps de montée, min | 100 |
| Température max, °C | 170 |
| Temps de palier, min | --- |
| Indica kappa | --- |

TABLEAU 3. 3 Résultats des cuissons effectuées avec des facteurs H différents.

| Facteur H | Indice kappa | Rendement (%) | Viscosité (cm ³ /g) |
|-----------|--------------|------------------|-----------------------------------|
| 500 | 43,07 | 49,31 | 1300 |
| 850 | 27,45 | 47,14 | 1170 |
| 1000 | 24,56 | 45,96 | 1103 |
| 1300 | 20,30 | 46,02 | 1057 |
| 1500 | 16,73 | 43,95 | 983 |
| 2000 | 14,05 | 42,72 | 869 |

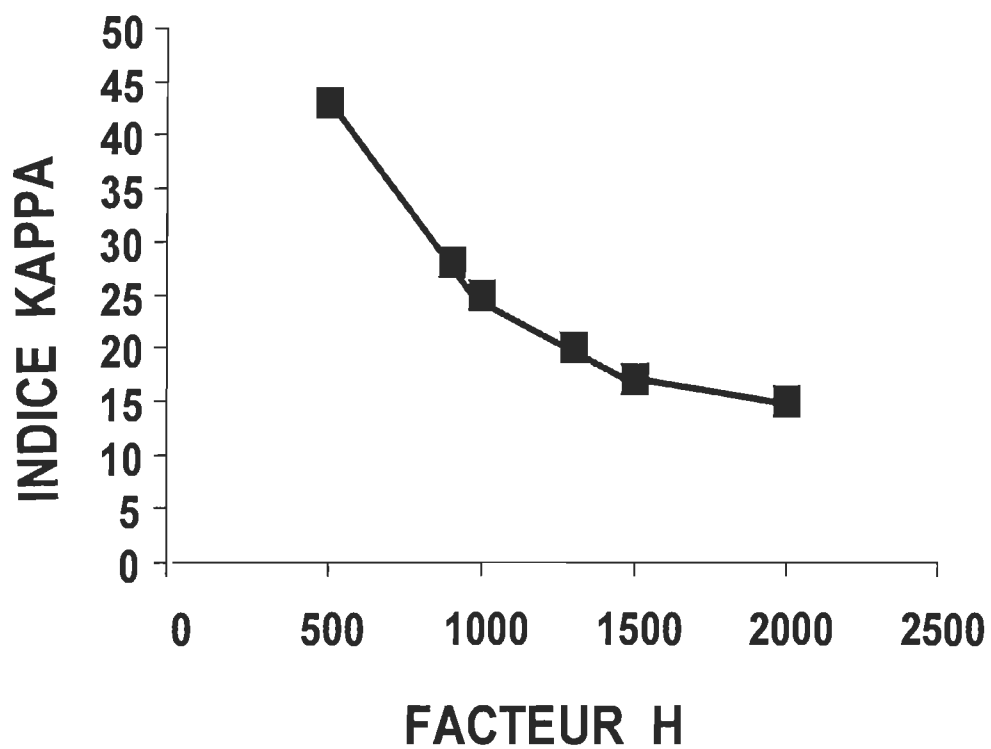


FIGURE 3.2 Effet du facteur H sur l'indice kappa

TABLEAU 3.4 Choix des quatres facteurs et des trois niveaux

| Facteurs | Niveaux | | |
|--------------|---------|-------|-------|
| AA (%) | 16 | 18 | 20 |
| S (%) | 10 | 20 | 30 |
| Facteur H | 700 | 1000 | 1300 |
| Méthanol (%) | 0,00 | 12,50 | 25,00 |

TABLEAU 3. 5 Design factoriel 2^2

| TRAITEMENTS | |
|-------------|----|
| i | j |
| -1 | -1 |
| 1 | -1 |
| -1 | 1 |
| 1 | 1 |

TABLEAU 3. 6 Design de blocs incomplètement balancés

| BLOCS | TRAITEMENTS | | | |
|-------|-------------|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | * | * | | |
| 2 | | | * | * |
| 3 | * | | | * |
| 4 | | * | * | |
| 5 | | * | | * |
| 6 | * | | * | |

TABLEAU 3. 7 Signification des variables codées par rapport aux facteurs.

| Valeurs codées | Sulfidité (%) | Méthanol (%) | Facteur H | Alcali actif (%) |
|----------------|---------------|--------------|-----------|------------------|
| -1 | 10 | 0,00 | 700 | 16 |
| 0 | 20 | 12,50 | 1000 | 18 |
| 1 | 30 | 25,00 | 1300 | 20 |

et permettent d'éviter les effets complexes que causeraient les unités de mesure sur l'élaboration de ce design (tableau 3.7). Dans chaque bloc, les deux astérisques de ce tableau correspondent, respectivement le premier à la première colonne du tableau 3.5, le deuxième à la seconde colonne du même tableau. L'absence de chaque astérisque dans le tableau 3.6 correspond à une colonne de zéro. De plus, 3 points centraux i.e avec seulement des zéro ont été ajoutés dans ce design. Il en résulte un design, à 4 variables, de 27 essais (tableau 3.8). Chaque essai représente une cuisson. Il suffit de remplacer les valeurs codées par leurs valeurs respectives de variables d'entrée du tableau 3.7. Les autres paramètres comme le poids sec des copeaux, la siccité des copeaux, le rapport L/B... étant fixés, il en résulte 27 cuissons ou essais au lieu de 243 sous les conditions expérimentales montrées au tableau 3.9. Pour chaque essai, le rendement qui renseigne sur la capacité de production, l'indice kappa sur le degré de délignification et la viscosité sur le taux de dégradation des glucides et, par le fait même, les propriétés de résistance de la pâte, sont mesurés (voir tableau 4.1 du prochain chapitre). Pour la détermination du rendement, voir section 3.5.1, pour la mesure de l'indice kappa, on a suivi exactement le procédé décrit à la référence 54 et la viscosité a été mesurée selon la référence 55.

3.6.2 Optimisation du procédé

À l'aide de toutes les données précédentes, on a pu prédire la réponse par 3 équations mathématiques: une pour l'indice kappa, une pour le rendement, une pour la viscosité. En fixant, dans les équations, l'alcali actif à 18%, l'indice kappa à 25, les conditions optimales, quant au pourcentage maximum de méthanol à ajouter pour réduire au minimum le taux de sulfidité du procédé kraft, sont déterminées (voir tableau 4.6 du prochain chapitre).

3.6.3 Vérification des conditions optimales avec anthraquinone

Nous avons étudié deux concentrations d'anthraquinone soient 0,05% et 0,10% par rapport au poids sec.

TABLEAU 3. 8 Les 27 essais d'après les valeurs codées du design Box-Behnken.

| Essai | Sulfidité | Méthanol | Facteur H | Alcali actif |
|-------|-----------|----------|-----------|--------------|
| 1 | -1 | -1 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| 3 | -1 | 1 | 0 | 0 |
| 4 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | -1 | -1 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | -1 |
| 7 | 0 | 0 | -1 | 1 |
| 8 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 9 | -1 | 0 | 0 | -1 |
| 10 | 1 | 0 | 0 | -1 |
| 11 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| 12 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 13 | 0 | -1 | -1 | 0 |
| 14 | 0 | 1 | -1 | 0 |
| 15 | 0 | -1 | 1 | 0 |
| 16 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 17 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| 18 | 1 | 0 | -1 | 0 |
| 19 | -1 | 0 | 1 | 0 |
| 20 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 21 | 0 | -1 | 0 | -1 |
| 22 | 0 | 1 | 0 | -1 |
| 23 | 0 | -1 | 0 | 1 |
| 24 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 |

TABLEAU 3. 9 Les 27 essais d'après les valeurs réelles du design Box-Behnken.

| Essai | Sulfidité | Méthanol | Facteur H | Alcali actif |
|-------|-----------|----------|-----------|--------------|
| 1 | 10 | 0 | 1000 | 18 |
| 2 | 30 | 0 | 1000 | 18 |
| 3 | 10 | 25,0 | 1000 | 18 |
| 4 | 30 | 25,0 | 1000 | 18 |
| 5 | 20 | 12,5 | 700 | 16 |
| 6 | 20 | 12,5 | 1300 | 16 |
| 7 | 20 | 12,5 | 700 | 20 |
| 8 | 20 | 12,5 | 1300 | 20 |
| 9 | 10 | 12,5 | 1000 | 16 |
| 10 | 30 | 12,5 | 1000 | 16 |
| 11 | 10 | 12,5 | 1000 | 20 |
| 12 | 30 | 12,5 | 1000 | 20 |
| 13 | 20 | 0,0 | 700 | 18 |
| 14 | 20 | 25,0 | 700 | 18 |
| 15 | 20 | 0,0 | 1300 | 18 |
| 16 | 20 | 25,0 | 1300 | 18 |
| 17 | 10 | 12,5 | 700 | 18 |
| 18 | 30 | 12,5 | 700 | 18 |
| 19 | 10 | 12,5 | 1300 | 18 |
| 20 | 30 | 12,5 | 1300 | 18 |
| 21 | 20 | 0,0 | 1000 | 16 |
| 22 | 20 | 25,0 | 1000 | 16 |
| 23 | 20 | 0,0 | 1000 | 20 |
| 24 | 20 | 25,0 | 1000 | 20 |
| 25 | 20 | 12,5 | 1000 | 18 |
| 26 | 20 | 12,5 | 1000 | 18 |
| 27 | 20 | 12,5 | 1000 | 18 |

3.6.4 Récupération et recirculation du méthanol

Les essais effectués pour récupérer et recirculer le méthanol ont été réalisés d'après les conditions optimales ci-haut mentionnées. Les copeaux ont été préchauffés à la vapeur.

3.6.5 Analyse des propriétés physiques

Les pâtes, une fois désintégrées, sont tamisées et lavées pour fins d'analyse chimique. Ces pâtes sont ensuite déchiquetées pour mieux être raffinées pour l'analyse subséquente de leurs propriétés physiques, mécaniques et optiques. Le raffinage a été effectué à l'aide d'une pile hollandaise PFI. Les pâtes raffinées ont servi à la fabrication de feuilles de papier à l'aide d'une formette standard. Après séchage à l'air pendant 24 heures, les feuilles sont prêtes pour l'analyse des propriétés précitées. (56).

CHAPITRE 4

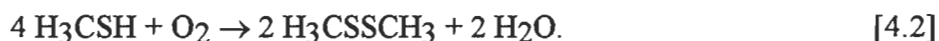
RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Remarques générales

Tel que mentionné précédemment, deux sortes de cuisson avec ou sans anthraquinone ont été effectuées pour la réalisation de ce projet: cuissons kraft et cuissons kraft-MeOH. Au cours des cuissons kraft conventionnelles, le dégagement d'odeur suffocante est facilement décelée à des températures supérieures à 100°C. Cette odeur est caractéristique du dégagement gazeux de composés soufrés comme le sulfure d'hydrogène (H₂S), le méthanthiol (H₃CSH), le sulfure de diméthyle (H₃CSCH₃) et le disulfure de diméthyle (H₃CSSCH₃). Le sulfure d'hydrogène est formé par les déplacements à l'équilibre de la façon suivante (57,58):



Les thiols et les sulfures sont formés au cours d'une réaction en chaîne impliquant les groupements méthoxyles des molécules de lignine possédant des groupements phénoliques étherifiés ou libres et les anions HS⁻ et H₃CS⁻ (59,60). En effet, dans une première étape, l'anion HS⁻ réagit avec un groupement méthoxyle de la lignine pour former des thiols. Dans une seconde étape, l'anion H₃CS⁻ réagit comme l'anion HS⁻ et génère ainsi du sulfure de diméthyle. Quant au disulfure, sa production est due à l'oxydation du H₃CSH selon la réaction suivante (61):



Ces émanations de gaz, si minimes soient-elles en provenance du lessiveur, n'influencent nullement le cours des cuissons et les résultats expérimentaux qui en découlent. Quant aux procédés kraft-méthanol, comparativement au conventionnel, aucune mauvaise odeur n'est décelée pendant les cuissons. L'absence ou la diminution d'odeur est attribuée à la présence du méthanol. Ce mécanisme n'est pas bien compris. Le méthanol réagirait, de façon à empêcher la formation de ces sulfures organiques. Le méthanol agirait comme un additif dont le mécanisme serait une substitution nucléophile (S_N2) et contribuerait ainsi efficacement à la diminution ou à l'élimination de l'odeur.

4.2 Variables dépendantes versus variables indépendantes

Dans la section 3.6, on a expliqué la méthodologie utilisée pour la mise à exécution expérimentale de ce travail. Les résultats des 27 essais réalisés suivant le design Box-Behnken sont présentés au tableau 4.1. Les graphiques provenant de ce tableau mettent en évidence les variations de chacune des variables dépendantes que sont l'indice kappa, le rendement ou la viscosité en fonction des variables indépendantes comme l'alcali actif, la sulfidité, le facteur H et le pourcentage de méthanol.

4.2.1 Indice kappa versus variables indépendantes

Les figures 4.1, 4.2, 4.3 montrent les variations tridimensionnelles de l'indice kappa relativement aux variables indépendantes.

La figure 4.1 présente les résultats concernant l'effet du méthanol et de la sulfidité sur la délignification et nous constatons que:

-Pour un taux de sulfidité, la délignification se traduit par une diminution de l'indice kappa et s'accroît par l'augmentation de la concentration en méthanol.

TABLEAU 4. 1 Les valeurs des variables dépendantes du design Box-Behnken.

| Essai | Indice kappa | Rendement (%) | Viscosité (cm ³ /g) |
|-------|--------------|---------------|--------------------------------|
| 1 | 32,92 | 47,50 | 1053 |
| 2 | 23,40 | 46,95 | 1101 |
| 3 | 24,87 | 46,86 | 910 |
| 4 | 20,03 | 45,78 | 981 |
| 5 | 37,91 | 49,34 | 1166 |
| 6 | 22,17 | 46,37 | 1059 |
| 7 | 24,28 | 46,56 | 925 |
| 8 | 16,37 | 43,42 | 827 |
| 9 | 34,66 | 48,24 | 1032 |
| 10 | 27,15 | 47,43 | 1198 |
| 11 | 23,04 | 45,43 | 887 |
| 12 | 17,20 | 45,32 | 938 |
| 13 | 41,99 | 48,21 | 1183 |
| 14 | 26,05 | 48,11 | 1047 |
| 15 | 23,19 | 46,06 | 987 |
| 16 | 17,96 | 45,37 | 930 |
| 17 | 36,22 | 48,48 | 581 |
| 18 | 25,74 | 47,62 | 1092 |
| 19 | 21,45 | 45,17 | 877 |
| 20 | 18,85 | 45,41 | 954 |
| 21 | 37,24 | 49,19 | 1118 |
| 22 | 24,84 | 47,19 | 1059 |
| 23 | 20,10 | 45,30 | 951 |
| 24 | 17,76 | 44,56 | 866 |
| 25 | 23,78 | 46,90 | 978 |
| 26 | 22,44 | 45,59 | 1018 |
| 27 | 22,38 | 45,36 | 977 |

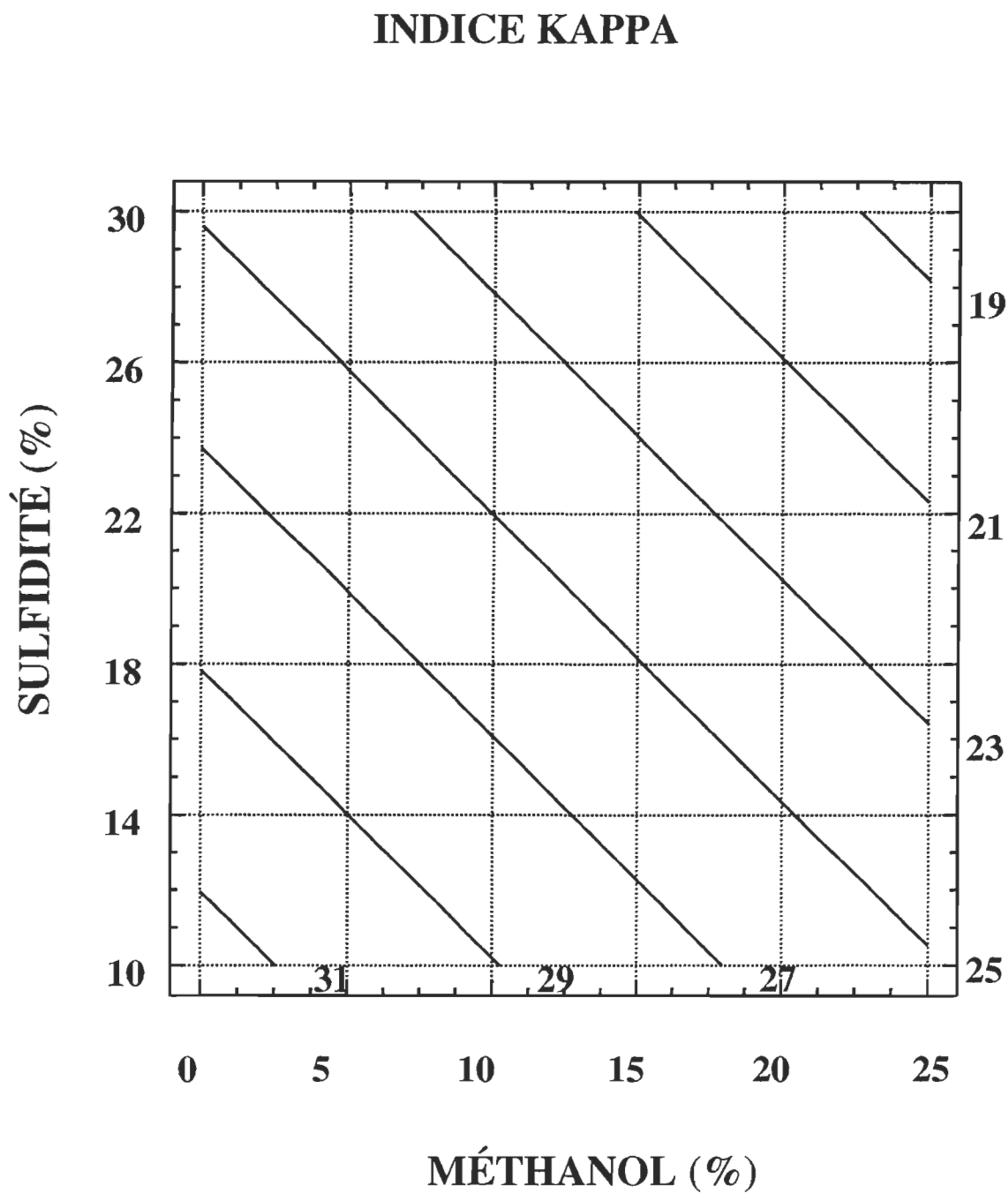


FIGURE 4.1 Effet du méthanol et de la sulfidité sur la délignification des copeaux

INDICE KAPPA

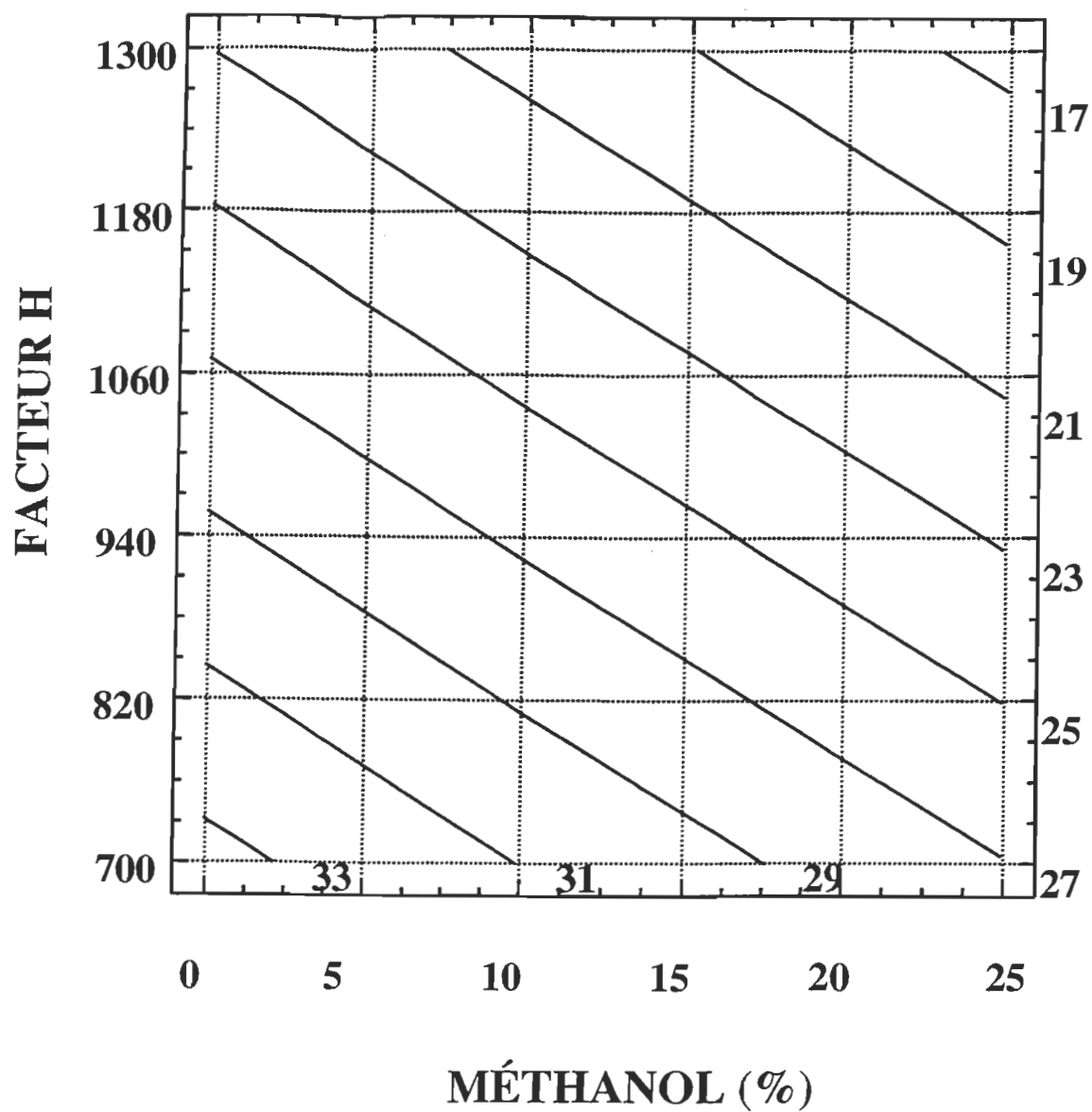


FIGURE 4.2 Effet du méthanol et du facteur H sur la délignification des copeaux

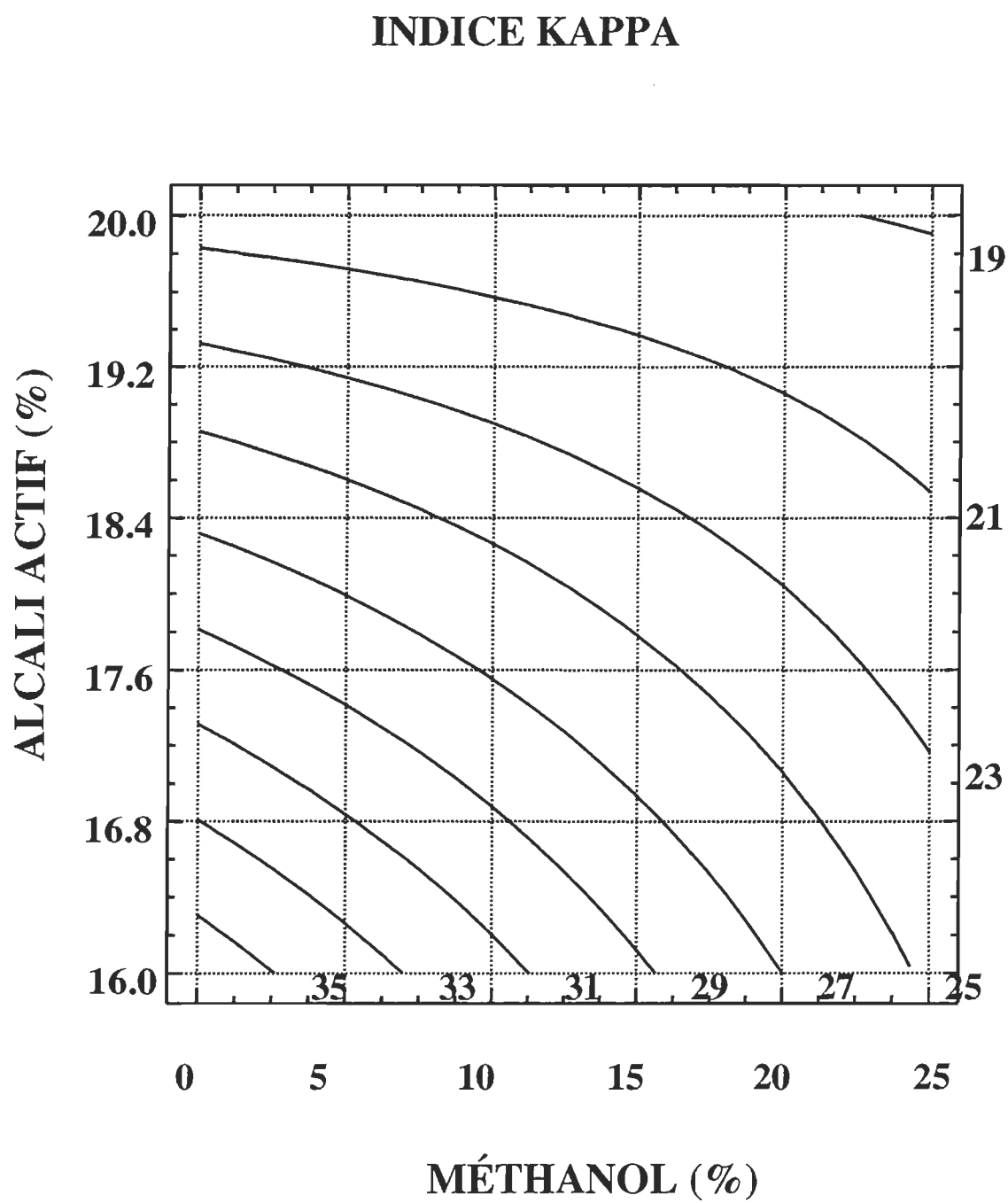


FIGURE 4.3 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur la délignification des copeaux

-Pour un pourcentage donné de méthanol, l'augmentation du taux de sulfidité s'accompagne d'une accélération du taux de délignification.

- L'ajout de méthanol permet d'utiliser un taux de sulfidité plus petit pour obtenir un même indice kappa.

La figure 4.2 représente l'effet du méthanol et du facteur H sur la délignification. Les résultats montrent que:

-Pour une concentration donnée de méthanol, tout accroissement du facteur H accélère automatiquement le taux de délignification.

-Pour un même facteur H, l'ajout de méthanol accentue la délignification des copeaux.

La figure 4.3 montre que:

-Pour une concentration donnée de méthanol, on obtient une meilleure délignification avec un plus haut taux d'alcali actif.

-Toute augmentation du taux d'alcali actif permet de diminuer la concentration de méthanol pour obtenir le même taux de délignification.

L'analyse des figures précédentes, démontre clairement que le taux de délignification varie linéairement avec le facteur H, le taux de sulfidité et la concentration en méthanol; et non-linéairement avec le taux d'alcali actif. La délignification des copeaux s'accélère suivant l'augmentation des variables indépendantes.

Cette tendance s'explique par le fait qu'au cours d'une cuisson kraft, la délignification est amorcée par la diffusion des ions chimiques provenant de la dissolution

aqueuse de soude et de sulfure à travers les copeaux. De ces ions chimiques dont l'ensemble forme l'alcali actif, les ions HO^- tout au cours de la cuisson brisent les liaisons α -aryl éther des unités phénoliques (24) et les liaisons β -aryl éther des unités non-phénoliques; les ions HS^- empêchent la condensation de nombreux fragments de lignine en brisant les liaisons β -aryl éther dans les unités phénoliques (27) par voie d'intermédiaires episulfures. Ainsi, l'augmentation de la quantité de ces produits chimiques entraînent une diminution de l'indice kappa.

La présence du méthanol dans une cuisson kraft accélère davantage le taux de délignification en d'augmentant la polarité de la liqueur de cuisson et en diminuant la viscosité de la liqueur. Ces deux facteurs permettent d'accroître les phénomènes de pénétration de la liqueur de cuisson et de diffusion des ions chimiques aux sites de réaction (35,38,39).

Quant au facteur H, l'accroissement lent de la température avant 140°C facilite la pénétration uniforme de l'alcali au centre des copeaux. Avec la progression de la cuisson, l'enlèvement de la lignine s'accroît jusqu'au point où il faut éviter la dégradation des glucides

4.2.2 Rendement versus variables indépendantes

Les figures 4.4 et 4.5 montrent la variation linéaire du rendement par rapport au facteur H, au pourcentage de méthanol et au taux d'alcali actif. Elles montrent également que le rendement varie indépendamment du taux de sulfidité.

La figure 4.4 montre que l'augmentation du facteur H occasionne une légère baisse du rendement. Il en est de même de la concentration du méthanol.

La figure 4.5 montre que l'augmentation de l'alcali actif et de la concentration du méthanol diminue le rendement.

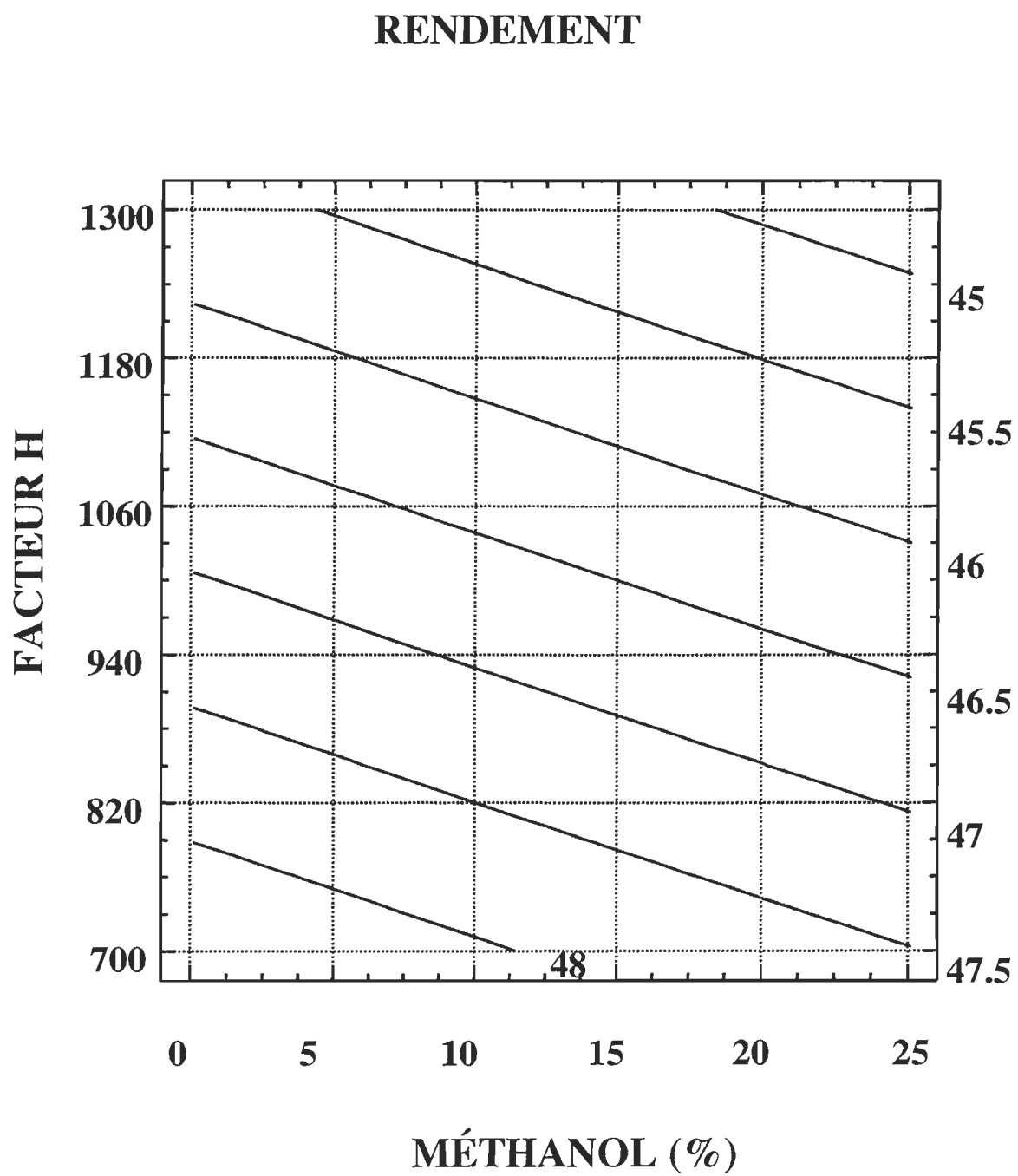


FIGURE 4.4 Effet du méthanol et du facteur H sur le taux de production des copeaux

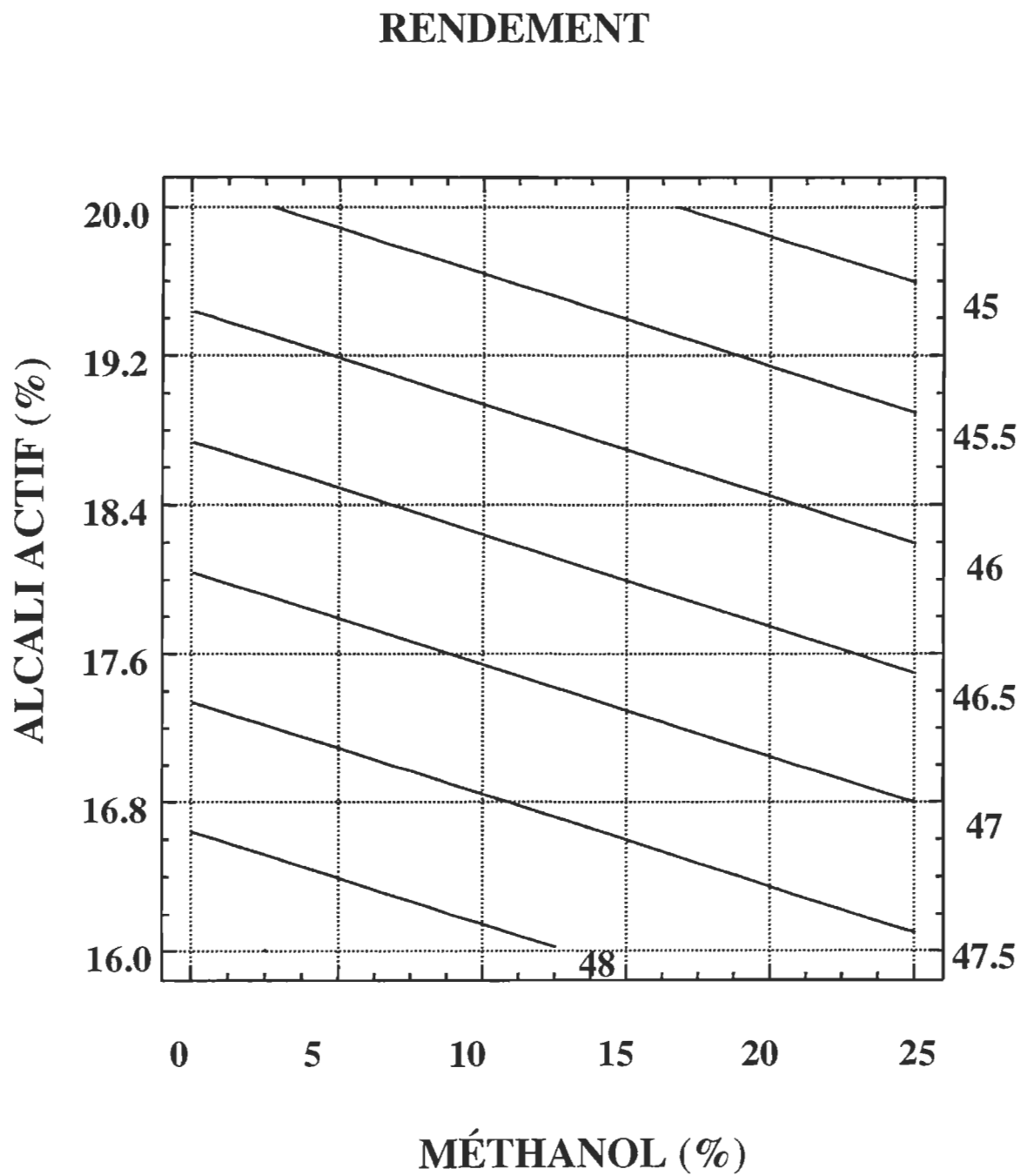


FIGURE 4.5 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur le taux de production des copeaux

Le fait d'enlever le plus de lignine possible des copeaux au cours de la cuisson produit aussi, malheureusement, une dégradation alcaline, rapide et en grande quantité, des hémicelluloses comme les glucomannanes à de basses températures; et celle, en petite quantité (~ 5%) des celluloses entre 120° et 130°C par hydrolyse alcaline des liaisons α -glucosidiques et/ou réaction de peeling. Par contre, les glucides dégradés constituent à eux seuls ~20% des composants du bois qui ne participent pas au maintien ou à l'amélioration du taux de production de la pâte. Soulignons que les glucides comprennent globalement de 60 à 85% des composants du bois (62).

4.2.3 Viscosité versus variables indépendantes

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent la variation linéaire de la viscosité relativement aux variables indépendantes de la cuisson. Cette variation est inversement proportionnelle au facteur H, au pourcentage de méthanol et à l'alcali actif. Par contre, elle est directement proportionnelle au taux de sulfidité.

Le taux d'alcali actif diminue la viscosité à cause de la présence de la soude qui provoque une coupure graduelle des chaînes de cellulose par la réaction de peeling et qui dégrade rapidement les galactoglucomannanes. Ce qui est contraire au sulfure qui, sous sa forme réduite (NaSH), ne s'attaque qu'à la lignine et protège les glucides. D'où le rôle positif joué par la sulfidité sur la viscosité. Quant au facteur H, plus on augmente la température et la durée de la cuisson, plus la délignification continue. Comme conséquence, cette délignification substantielle provoque une certaine dégradation des glucides. Le méthanol, étant un solvant polaire comme l'eau, il réagit peu ou pas chimiquement avec les glucides, il accélère l'enlèvement de la lignine en modifiant les groupements hydroxyles. Les réactions de condensation des molécules de lignine se produisent sur les fragments de celle-ci par les ions chimiques.

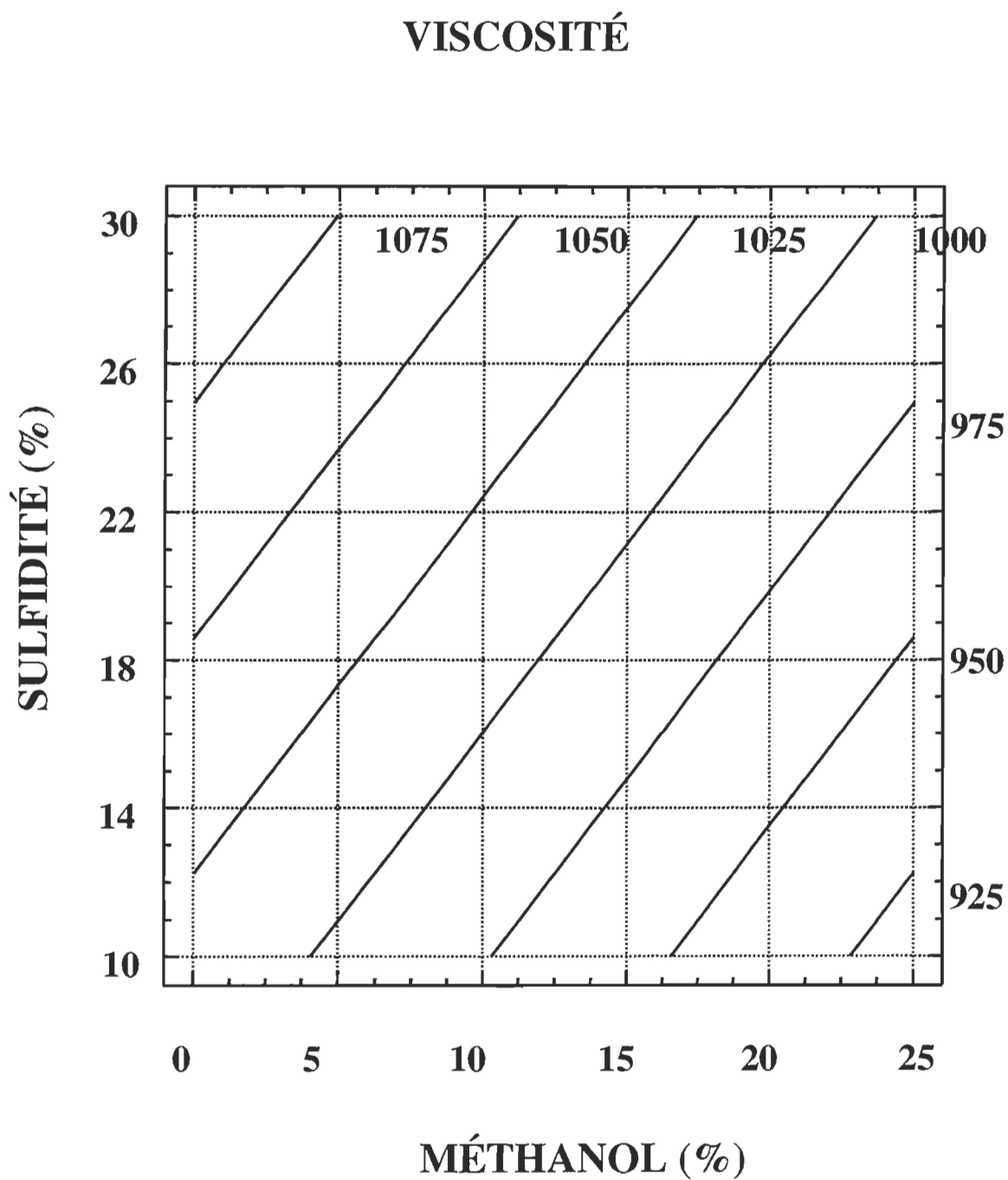


FIGURE 4.6 Effet du méthanol et de la sulfidité sur la résistance des pâtes

VISCOSITÉ

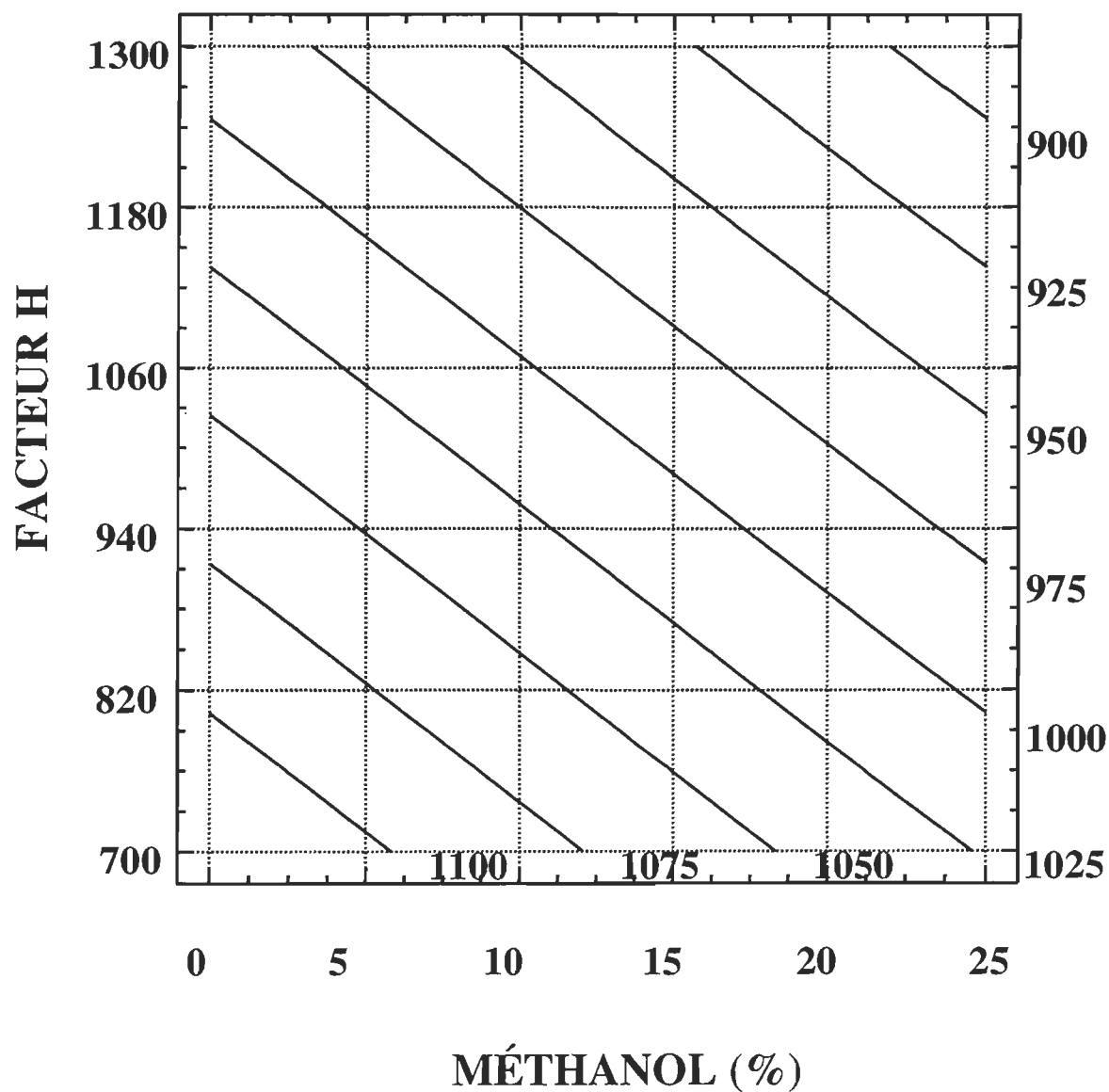


FIGURE 4.7 Effet du méthanol et du facteur H sur la résistance des pâtes

VISCOSITÉ

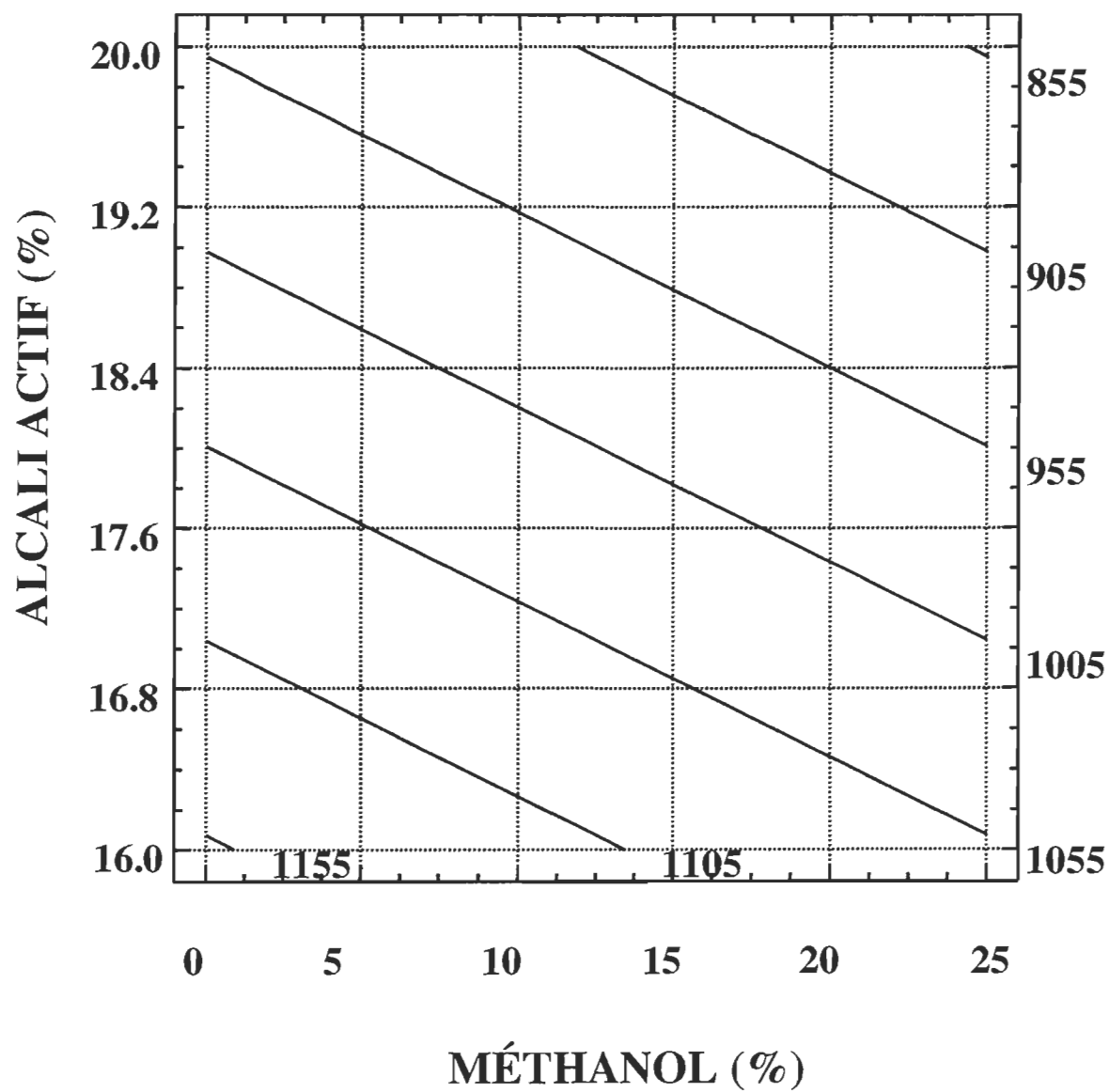


FIGURE 4.8 Effet du méthanol et de l'alcali actif sur la résistance des pâtes

4.3 Analyse statistique

Les résultats expérimentaux présentés au tableau 4.1 ont été obtenus avec la mise en application du design Box-Behnken (53). Sans l'utilisation de celui-ci, nous aurions effectué 243 essais expérimentaux c'est - à - dire environ 13 fois le nombre d'essais du design: 27. Les vingt sept essais nous ont permis de déterminer les conditions optimales sous lesquelles l'ajout de méthanol entraînerait la réduction au minimum du taux de sulfidité.

4.3.1 Les équations des modèles

Les résultats présentés au tableau 4.1 ont été utilisés pour déterminer les trois équations permettant chacune de prédire une réponse pour des modèles comme l'indice kappa, le rendement et la viscosité. Les coefficients des équations sont présentés à l'intérieur du tableau 4.2. Dans ce tableau, on peut constater que les 4 paramètres indépendants suivants: S, M, H, AA interagissent pour la mise à exécution statistique de ces équations. Considérés séparément, ils constituent les effets principaux des équations. Quand chaque paramètre réagit avec lui-même (S^2 , M^2 , H^2 , AA^2), les effets sont dits quadratiques. Finalement, on parle d'interaction linéaire quand ils réagissent entre eux: SM, SH, SAA, MH, MAA, HAA.

Les équations pour chacun des modèles en valeurs codées sont:

$$\begin{aligned} \text{Kappa} = & 25.02 - 3.399[S] - 3.243[M] - 5.316[H] - 5.435[AA] + \\ & 1.970[S][H] + 2.515[M][AA] + 1.958[H][AA] \end{aligned} \quad [4.3]$$

$$\text{Rendement} = 46.58 - 0.4450[M] - 1.377[H] - 1.431[AA] \quad [4.4]$$

$$\text{Viscosité} = 1005.48 + 39.25[S] - 50.00[M] - 67.75[H] - 10.32[AA] \quad [4.5]$$

TABLEAU 4. 2 Coefficients des équations pour l'indice kappa, le rendement et la viscosité.

| Variables indépendantes | Kappa | Rendement (%) | Viscosité (cm ³ /g) |
|-------------------------|---------|---------------|--------------------------------|
| Constantes | 25.0215 | 46.5822 | 1005.4806 |
| S | -3.3992 | ----- | 39.2519 |
| M | -3.2434 | -0.4450 | -50.0000 |
| H | -5.3159 | -1.3767 | -67.7481 |
| AA | -5.4350 | -1.4308 | -103.1667 |
| S ² | ----- | ----- | ----- |
| M ² | ----- | ----- | ----- |
| H ² | ----- | ----- | ----- |
| AA ² | ----- | ----- | ----- |
| SM | ----- | ----- | ----- |
| SH | 1.9700 | ----- | ----- |
| SAA | ----- | ----- | ----- |
| MH | ----- | ----- | ----- |
| MAA | 2.5150 | ----- | ----- |
| HAA | 1.9575 | ----- | ----- |

S : taux de sulfidité (%)
 M : concentration de MeOH (%)
 H : facteur H
 AA : alcali actif (%)

L'utilisation de chacune des équations nous permet de prédire que:

-L'indice kappa est influencé par chaque effet principal et ainsi que par l'interaction linéaire entre S et H, M et AA, H et AA. Toujours selon cette équation, l'indice kappa varie selon une réaction de premier ordre et de façon inversement proportionnelle à chaque effet linéaire. Cette variation est directement proportionnelle à l'interaction linéaire des facteurs précités.

Le rendement dépend de façon inversement proportionnelle des effets principaux suivants: M, H, AA. De tous ces facteurs, il est principalement influencé par le facteur H et l'alcali actif.

La viscosité réagit linéairement avec tous les effets principaux. Par contre, l'augmentation du taux de sulfidité l'accroît tandis que celle des autres facteurs la diminue.

Ni le rendement, ni la viscosité ne dépendent de l'interaction linéaire des variables indépendantes entre elles.

4.4 Validité de chacun des modèles

Les données du tableau 4.2 montrent que le design Box-Behnken doit être de second ordre pour chaque modèle utilisé (53). Un modèle de premier ordre souffre du manque d'ajustement avec l'utilisation de ces quatre facteurs à trois niveaux. Les équations sont présentées sous la forme générale suivante:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad [4.6]$$

Y: réponse de chacun des modèles comme les valeurs de l'indice kappa, du rendement ou de la viscosité.

X_i ou $X_j \equiv X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$: variables d'entrée pour chaque effet principal.

X_i^2 ou X_j^2 : effets quadratiques des variables d'entrée tels que S^2, M^2, H^2, AA^2 .

$X_i X_j$: interaction linéaire des variables d'entrée l'une avec l'autre: SM, SH, SAA, MH, MAA, HAA.

- β_0 : valeur de la constante du modèle (tableau 4.2).
- $\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ où $j \geq i$ ou $j=1, 2, 3, \dots, k$ sont des coefficients de régression ou des paramètres qui représentent les valeurs associées aux variables d'entrée tant comme effet principal, effets quadratiques que comme interaction linéaire.
- ε : erreur aléatoire au niveau de la réponse.

Le tableau 4.2 nous montre également que:

-Les effets quadratiques et certains effets ayant rapport avec l'interaction linéaire ne participent pas à l'élaboration de l'équation de l'indice kappa.

-Seulement trois effets principaux M, H, AA permettent d'établir l'équation du rendement.

-Uniquement les effets principaux influencent l'équation de la viscosité.

Pour vérifier la validité des équations, nous avons effectué une analyse de variance (ANOVA) sur l'équation de chaque modèle. Pour chacun des modèles, le niveau de confiance a été établi à 95% dans chaque cas. Le niveau significatif est donc égal à 0,05%.

4.4.1 ANOVA pour l'indice kappa

Le tableau 4.3 se subdivise en deux parties: la première partie met en relief les paramètres influençant les variables indépendantes de l'indice kappa dans leurs effets après 26 observations au lieu de 27 car une observation a été rejetée parce que sa valeur résiduelle par rapport au modèle excédait 3σ . Quant à la seconde partie, elle nous informe sur le degré de liaison entre la réponse et les variables indépendantes, l'ampleur de la dispersion des points autour de la droite de régression et l'exactitude du modèle i.e le comportement de la réponse sur les intervalles expérimentaux des variables. Les tableaux 4.4 et 4.5 sont également subdivisés de la même manière.

TABLEAU 4. 3 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales de l'indice kappa.

| Source | SS | D.L. | SS _m | F _{stat} |
|-----------------------------|----------|-------|-----------------|-------------------|
| S | 138,6520 | 1 | 138,6520 | 75,00 |
| M | 82,2822 | 1 | 82,2822 | 44,51 |
| H | 306,9799 | 1 | 306,9799 | 166,05 |
| AA | 354,4707 | 1 | 354,4707 | 191,74 |
| S ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| M ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| H ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| AA ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SM | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SH | 15,5236 | 1 | 15,5236 | 8,40 |
| SAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MH | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MAA | 25,3009 | 1 | 25,3009 | 13,69 |
| HAA | 15,3272 | 1 | 15,3272 | 8,29 |
| | | | | |
| SST | 971,8130 | 25 | | |
| SSR | 938,5360 | 7 | 134,0770 | 72,52 |
| SSE | 33,2766 | 18 | 1,8487 | ----- |
| SS _{PE} | 1,2531 | | | |
| SS _{LOF} | 32,0235 | | | |
| R ² (%) | 96,60 | | | |
| R | 0,9827 | | | |
| Erreur standard de l'estimé | 1,3597 | | | |

SS : somme des carrés

D.L. : degré de liberté

SS_m : somme des carrés moyens

F_{stat} : Facteur de Fisher

SSE : somme des carrés ou pourcentage d'erreurs non justifiées par le modèle

SSR : somme des carrés due à la régression

SST : somme des carrés totale ou variation totale d'une série de données

SS_{PE} : somme des carrés due à l'erreur pure ou aux observations reproduites

SS_{LOF} : somme des carrés due au manque d'ajustement

R² : coefficient d'explication

R : coefficient de corrélation

D'après la loi du test de Student, le niveau significatif est égal à 0,05. De plus, chaque source de variation possède un degré de liberté alors que l'erreur en possède 18. Selon les tables de distribution de Fisher (63), la valeur F_{stat} du tableau 4.3 doit excéder celle de $F_{0,05, 1, 18}$ pour que le test de l'hypothèse nulle sur chaque paramètre soit rejeté. Ainsi, $F_{0,05, 1, 18} = 4.41$. Cette valeur permet de comprendre que dans la colonne de F_{stat} du tableau, chaque source de variation ayant une valeur inférieure à 4.41 possède un paramètre égal à zéro et ne prend pas part à l'élaboration de l'équation 4.3, tandis que celles dont les valeurs sont supérieures à 4.41 ont des paramètres non nuls et donc participent à l'élaboration de la dite équation. Ainsi, pour l'indice kappa, les sources de variation de paramètres nuls sont: S^2 , M^2 , H^2 , AA^2 , SM, SAA, MH.

Par ailleurs, la comparaison des valeurs de F_{stat} aux sources de variation indique que l'indice kappa est principalement influencé par le taux d'alcali actif puis par le facteur H. L'influence de la sulfidité et celle du pourcentage de méthanol ne sont pas non plus négligeables mais pas aussi prononcées. Quant aux facteurs provenant des interactions linéaires, le facteur H associé au taux d'alcali actif ont un impact non négligeable sur l'indice kappa. Par contre, cet impact n'est pas aussi prononcé quand il s'agit de l'effet synergique du taux d'alcali actif avec le pourcentage de méthanol.

Le coefficient d'explication (R^2) montre que 96,60% de la variation de l'indice kappa est expliquée par l'équation; ce qui sous-entend que l'indice kappa s'ajuste très bien avec les données observées. En revanche, 3,4% ($100\% - R^2$) demeure inexpliquée. De ces 3,4%, 0,1% (SS_{PE}/SST) provient d'erreurs commises au cours de la répétition des essais et de leurs résultats tandis que 3,3% (SS_{LOF}/SST) originent d'une fuite d'ajustement comme erreurs de pesée, erreurs de notation de poids des copeaux sur la

balance dues au courant d'air etc. D'un autre côté, le coefficient de corrélation (R) indique que dans 98,30% des cas il existe une bonne liaison linéaire et une corrélation positive entre les valeurs de kappa observées expérimentalement et celles prédites d'après l'équation (figure 4.9). La figure 4.10 montre que la regression linéaire est bien estimée. Elle montre également une bonne homogénéité de la variance pour les différentes valeurs prédites. Ceci confirme la bonne concordance entre les valeurs observées et prédites du kappa puisque la moyenne résiduelle est très faible: $1,89 \times 10^{-9}$. L'écart entre ces deux valeurs de kappa est négligeable.

4.4.2 ANOVA sur le rendement

La première partie du tableau 4.4 montre que chaque source de variation du rendement possède un degré de liberté tandis que l'erreur en possède 23 après 27 observations. Selon les lois de distribution de Fisher, $F_{0.05, 1, 23} = 4,28$. Pour rejeter la thèse de l'hypothèse nulle sur chaque paramètre de l'équation du rendement, la valeur de F_{stat} de la source de variation du paramètre en question doit être supérieure à 4,28. Ainsi, pour le rendement, il n'y a que les effets principaux suivants: M, H, AA à avoir des paramètres non nuls.

Les valeurs de F_{stat} des sources de variation indiquent que le rendement dépend du taux d'alcali actif, suivi de très près du facteur H. L'alcali actif est également influencé par la concentration de méthanol mais pas aussi significativement que les deux facteurs précités.

D'autre part, le coefficient d'explication (R^2) indique un bon ajustement du rendement avec les données observées dans 88,70% des cas. Donc, dans 11,3% ($100\% - R^2$) des cas, sa variation n'est pas expliquée. De ce pourcentage, 2,5% (SS_{PE}/SST) sont dues aux erreurs commises pendant la répétition des essais expérimentaux et 8,8%

INDICE KAPPA

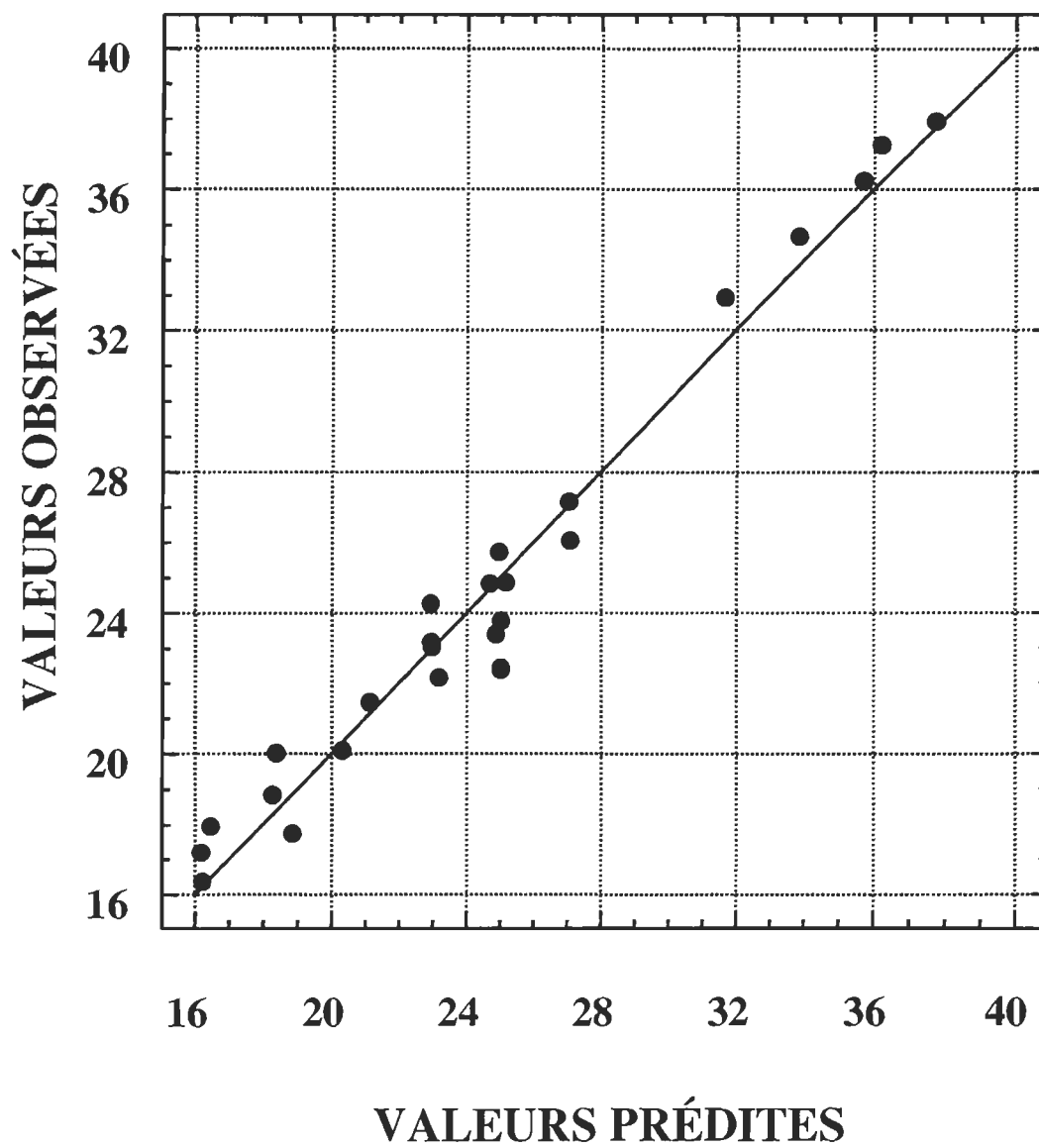


FIGURE 4.9 Liaison entre les valeurs observées et prédites pour l'indice kappa (éq. 4.3)

INDICE KAPPA

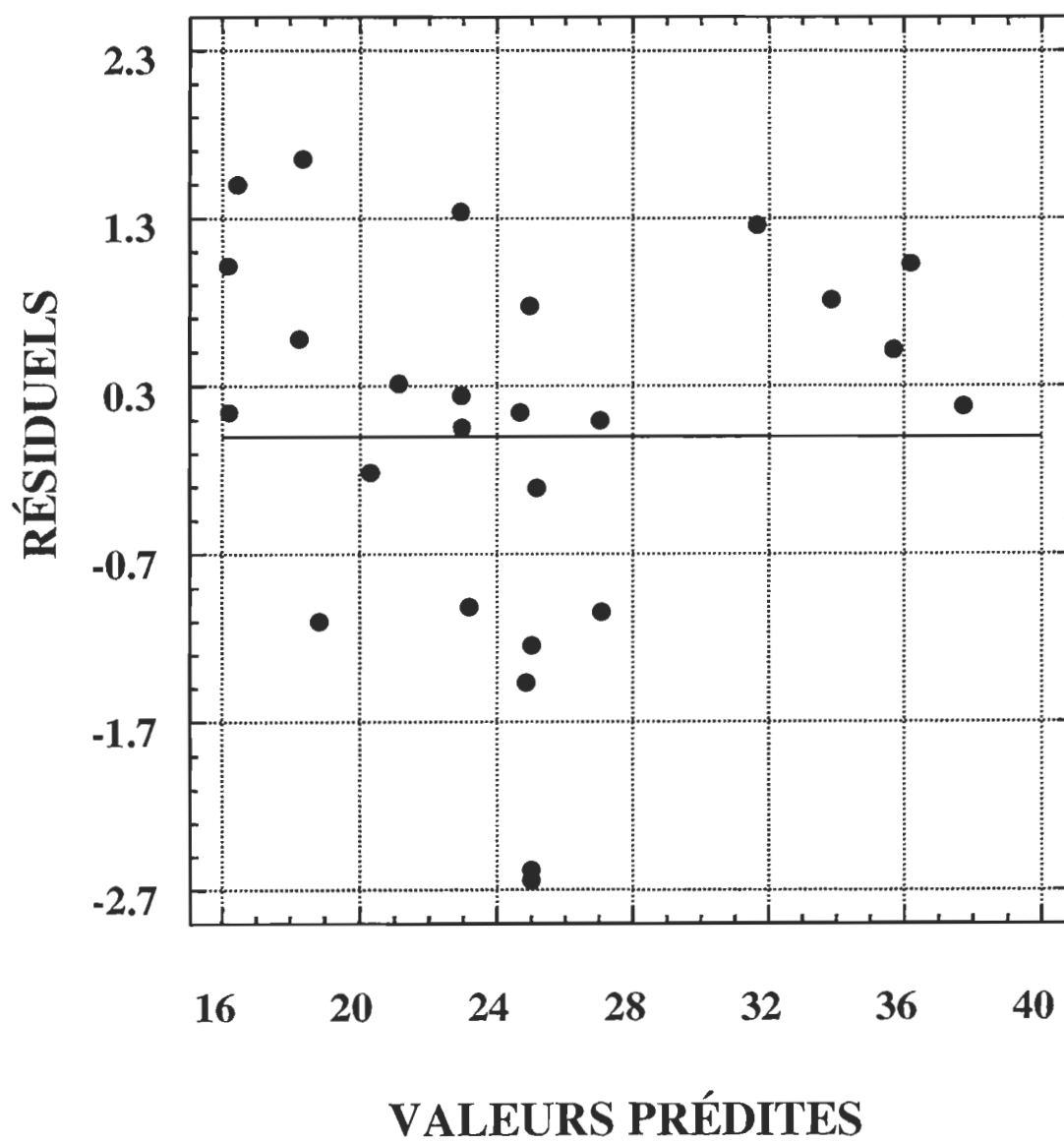


FIGURE 4.10 Variance homogène des valeurs prédites de l'indice kappa

TABLEAU 4. 4 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales du rendement.

| Source | SS | D.L. | SS _m | F _{stat} |
|--------------------------------|---------|-------|-----------------|-------------------|
| S | ----- | ----- | ----- | ----- |
| M | 2,3763 | 1 | 2,3763 | 8,67 |
| H | 22,7425 | 1 | 22,7425 | 82,95 |
| AA | 24,5674 | 1 | 24,5674 | 89,60 |
| S ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| M ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| H ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| AA ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SM | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SH | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MH | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| HAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | | | | |
| SST | 55,9923 | 26 | | |
| SSR | 49,6862 | 3 | 16,5621 | 60,4070 |
| SSE | 6,3060 | 23 | 0,2742 | ----- |
| SS _{PE} | 1,3802 | | | |
| SS _{LOF} | 4,9258 | | | |
| R ² (%) | 88,70 | | | |
| R | 0,9420 | | | |
| Erreur standard de l'estimé | 0,5236 | | | |

(SS_{LOF}/SST) à une fuite d'ajustement comme en plus des erreurs mentionnées pour l'indice kappa, la possibilité que l'étuve ne soit pas maintenue pendant la période nécessaire de séchage de la pâte, à la température de 105°C. La figure 4.11 montre que la dispersion des points (R) autour de la droite des valeurs observées et prédites du rendement est excellente dans 94,20% des cas. Ce qui signifie que la linéarité entre elles est bonne et leur corrélation positive. Les différentes valeurs prédites du rendement possèdent une variance homogène (figure 4.12) et la valeur moyenne résiduelle de $1,32 \times 10^{-15}$ montre jusqu'à quel point l'écart entre les valeurs observées du rendement et celles prédites est faible pour ne pas dire négligeable.

4.4.3 ANOVA sur la viscosité

Des résultats présentés dans le tableau 4.5, on constate que les sources de variation participant à l'équation 4.3 ont chacune un degré de liberté et l'erreur en possède 21 après 26 observations. Donc, pour que le paramètre de chaque source de variation soit différent de zéro, sa valeur de F_{stat} doit dépasser celle de $F_{0,05,1,23}$ qui, selon les tables de distribution de Fisher est égale à 4,32. Dans le tableau 4.5, seulement les effets principaux S, M, H, AA répondent à ce critère donc prennent part à l'élaboration de la dite équation.

Les valeurs de F_{stat} permettent de constater que la viscosité est principalement influencée par le taux d'alcali actif. Le facteur H est le second facteur, la concentration en méthanol et le taux de sulfidité sont les facteurs qui suivent.

On peut également observer une bonne adaptation (R^2) de la viscosité par rapport aux données observées dans une proportion de 92,20%. Les 7,8% de variation de la viscosité qui ne sont pas expliquées proviennent tantôt des erreurs d'observation reproduites (0,4%), tantôt d'une fuite d'ajustement (7,4%) comme en plus des erreurs

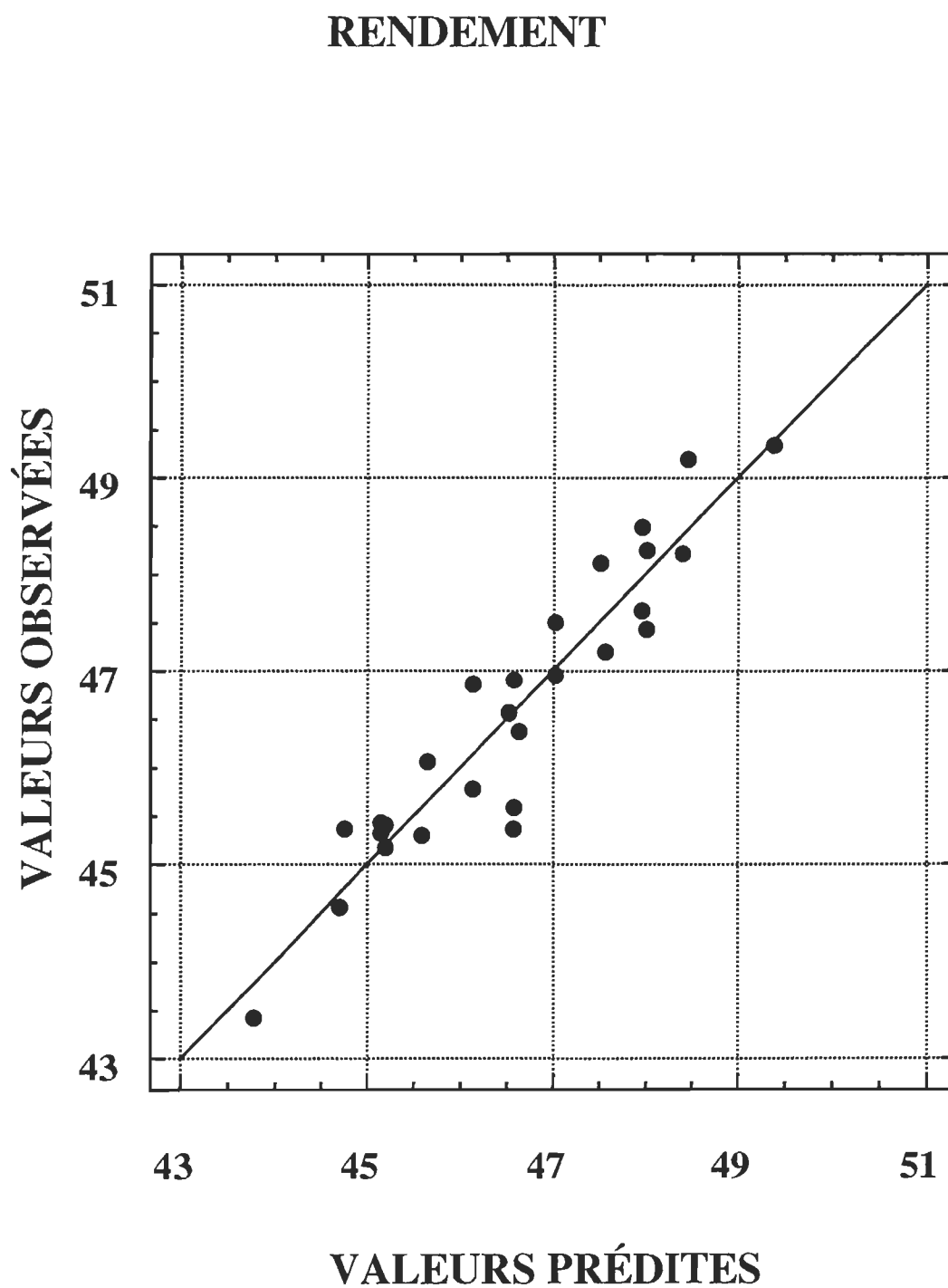


FIGURE 4.11 Corrélation linéaire entre les valeurs observées et prédites du rendement

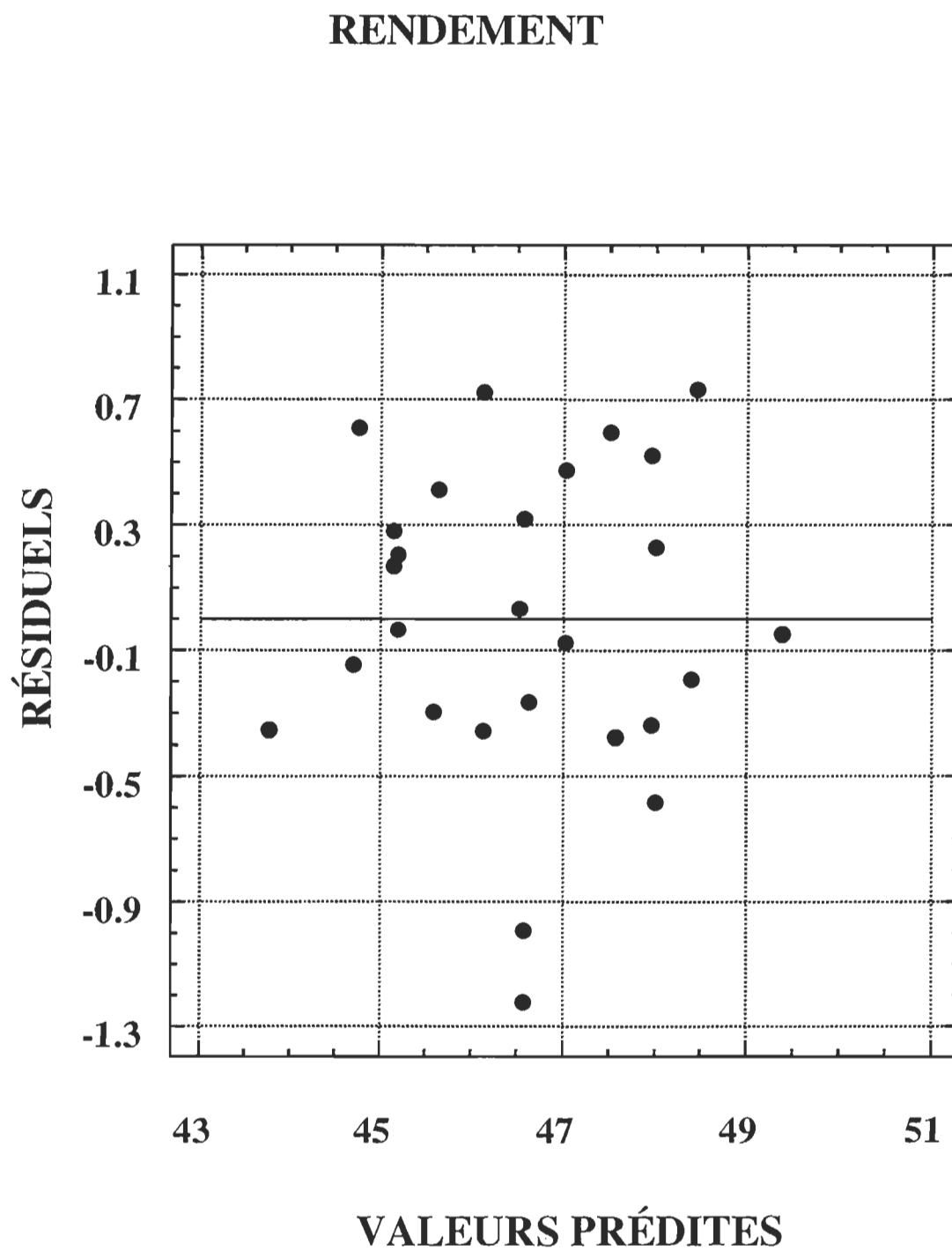


FIGURE 4.12 Variation homogène pour les valeurs prédites du rendement

TABLEAU 4. 5 ANOVA du modèle ajusté aux données expérimentales de la viscosité.

| Source | SS | D.L. | SS _m | F _{stat} |
|-----------------------------|-------------|-------|-----------------|-------------------|
| S | 22863,1920 | 1 | 22863,1920 | 24,58 |
| M | 30000,0000 | 1 | 30000,0000 | 32,25 |
| H | 49859,7210 | 1 | 49859,7210 | 53,60 |
| AA | 127720,3330 | 1 | 127720,3330 | 137,30 |
| S ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| M ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| H ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| AA ² | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SM | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SH | ----- | ----- | ----- | ----- |
| SAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MH | ----- | ----- | ----- | ----- |
| MAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| HAA | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | | | | |
| SST | 249978 | 25 | | |
| SSR | 230443 | 4 | 57610.8 | 61,93 |
| SSE | 19534,9 | 21 | 930,2340 | |
| SSPE | 1094 | | | |
| SSLOF | 18440,9 | | | |
| R ² (%) | 92,20 | | | |
| R | 0,9601 | | | |
| Erreur standard de l'estimé | 30,4997 | | | |

mentionnées pour l'indice kappa, des erreurs provenant probablement de la difficulté à maintenir constamment la température de l'eau du récipient, dans lequel est plongé le viscosimètre contenant la solution de pâte dont on doit mesurer la viscosité, à 25°C sans être obligé de verser de l'eau froide ou de l'eau chaude dépendamment de la saison en question.

La figure 4.13 montre la relation linéaire et la corrélation positive entre les valeurs observées et prédites de la viscosité. D'après le tableau 4.5, ceci est possible dans 96% des cas (R). La figure 4.14 démontre l'homogénéité de la variance pour les différentes valeurs observées de la viscosité. La valeur moyenne résiduelle qui est de $-1,31 \times 10^{-8}$ confirme l'écart négligeable entre les valeurs observées et celles prédites de la viscosité.

En résumé, tous les modèles élaborés à partir du design Box-Behnken sont valides à un niveau de confiance de 95%. Ils s'ajustent bien à leurs valeurs observées respectives. Leurs pourcentages de variation inexpliquée sont faibles, et n'affectent aucunement la linéarité et la corrélation positive entre leurs valeurs observées expérimentalement et celles prédites par les équations. De plus, tous les modèles sont principalement influencés par le taux d'alcali actif et le facteur H.

4.5 Optimisation du procédé

L'obtention des équations statistiques a été réalisée à l'aide du logiciel Statgraph Plus. En fixant le taux d'alcali actif à 18% et l'indice kappa à 25, nous avons déterminé les conditions optimales. Suite à ces conditions, nous avons incorporé 6,3% de méthanol pour que le taux de sulfidité passe de 30% à 24,5% d'où une réduction de 18%. Nous avons également doublé cette concentration de méthanol pour réduire de 33% le taux de sulfidité qui est passé ainsi de 30% à 20%. Dans les deux cas, le rendement augmente sensiblement et la viscosité diminue légèrement. Quant au facteur H, il n'a pas changé dans le cas à 12,6% de méthanol et varie négligeablement dans le cas à 6,3% de méthanol

VISCOSITÉ

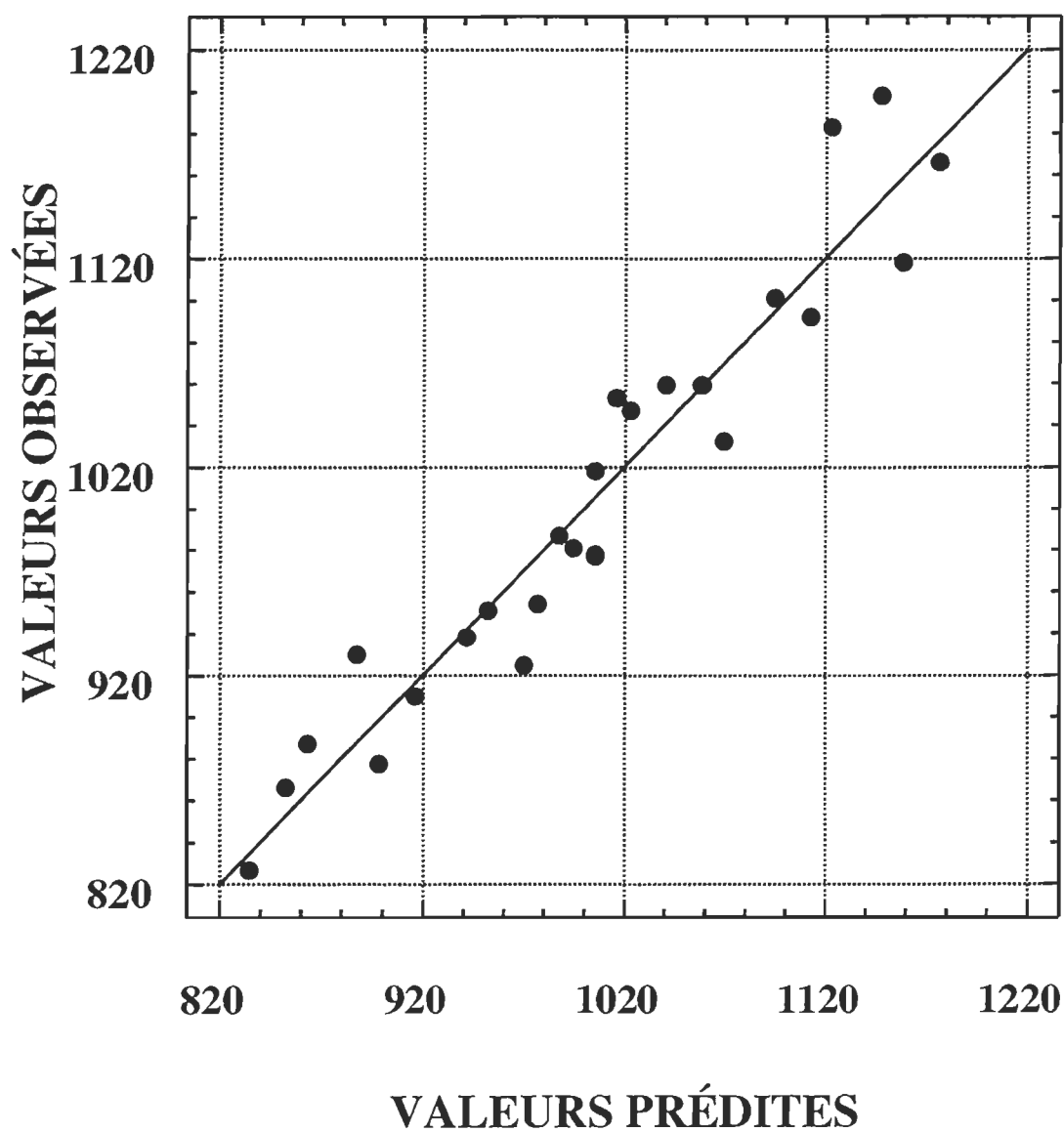


FIGURE 4.13 Liaison linéaire entre les valeurs observées et prédites pour la viscosité

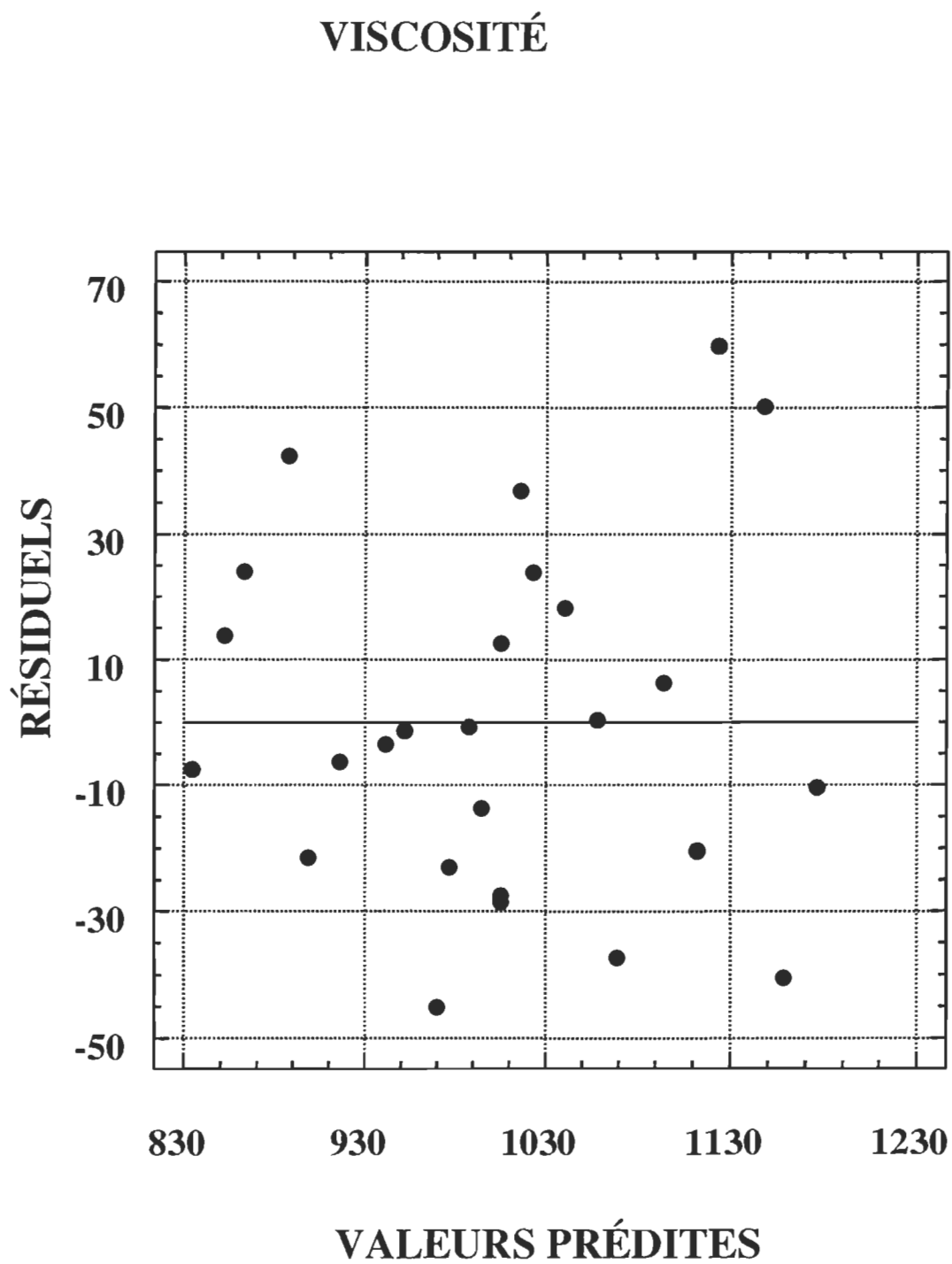


FIGURE 4.14 Variation homogène des valeurs prédites pour la viscosité

relativement au procédé kraft conventionnel (tableau 4.6).

4.6 Vérification des effets du méthanol et de l'anthraquinone sur le procédé kraft

Suite à l'optimisation de notre plan expérimental, nous avons utilisé du méthanol et de l'anthraquinone dont les concentrations sont de 0,05% et de 0,10% dans nos cuissons kraft. Les tableaux 4.7, 4.8 et 4.9 montrent l'influence de ces deux additifs respectivement sur l'indice kappa, le rendement et la viscosité.

4.6.1 Cuisson kraft en absence de méthanol

La figure 4.15 montre une diminution de plus de deux points de l'indice kappa quand on ajoute 0,05% d'anthraquinone. Cette diminution s'accroît de deux points supplémentaires quand la concentration est doublée. Cela signifie que l'anthraquinone participe à la délignification des copeaux. Le taux de délignification est proportionnel à la concentration d'anthraquinone.

Quant au rendement (figure 4.16), l'ajout de 0,05% d'anthraquinone entraîne une diminution négligeable. Lorsque l'on double la concentration d'anthraquinone, il diminue encore légèrement mais toujours négligeablement. Cette diminution serait due à la perte d'une plus grande quantité de lignine.

La présence d'anthraquinone possède un effet négatif sur la résistance de la pâte (figure 4.17) puisque la viscosité, à l'ajout de 0,05% d'anthraquinone, passe de 1112 mL/g à 997 mL/g et oscille autour de 978 mL/g quand la concentration est doublée. Dans un procédé kraft conventionnel, l'anthraquinone, à de faibles concentrations, ne réussit pas à inhiber l'hydrolyse alcaline et/ou la réaction de peeling subies par les glucides en milieu alcalin.

TABLEAU 4. 6 Conditions optimales de cuisson à partir du design Box-Behnken

| ESSAIS | S (%) | MeOH (%) | AA (%) | Facteur H | Kappa | Rendement (%) | Viscosité (mL/g) |
|------------|-------|----------|--------|-----------|-------|---------------|------------------|
| Kraft | 30,0 | 0,0 | 18 | 1000 | 24,56 | 45,96 | 1103 |
| Kraft-MeOH | 24,5 | 6,3 | 18 | 991 | 25,00 | 46,85 | 1050 |
| | 20,0 | 12,6 | 18 | 1000 | 25,00 | 46,58 | 1005 |

TABLEAU 4. 7 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur l'indice kappa

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 12,6% MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 25,02 | 23,21 | 23,31 |
| 0,05 | 22,92 | 21,07 | 19,84 |
| 0,10 | 21,17 | 20,20 | 19,45 |

TABLEAU 4. 8 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur le rendement

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 12,6% MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 46,81 | 47,14 | 47,66 |
| 0,05 | 46,76 | 45,57 | 45,07 |
| 0,10 | 46,49 | 46,20 | 46,22 |

TABLEAU 4. 9 Effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone sur la viscosité

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 12,6% MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 1112 | 1041 | 1039 |
| 0,05 | 997 | 955 | 911 |
| 0,10 | 978 | 973 | 915 |

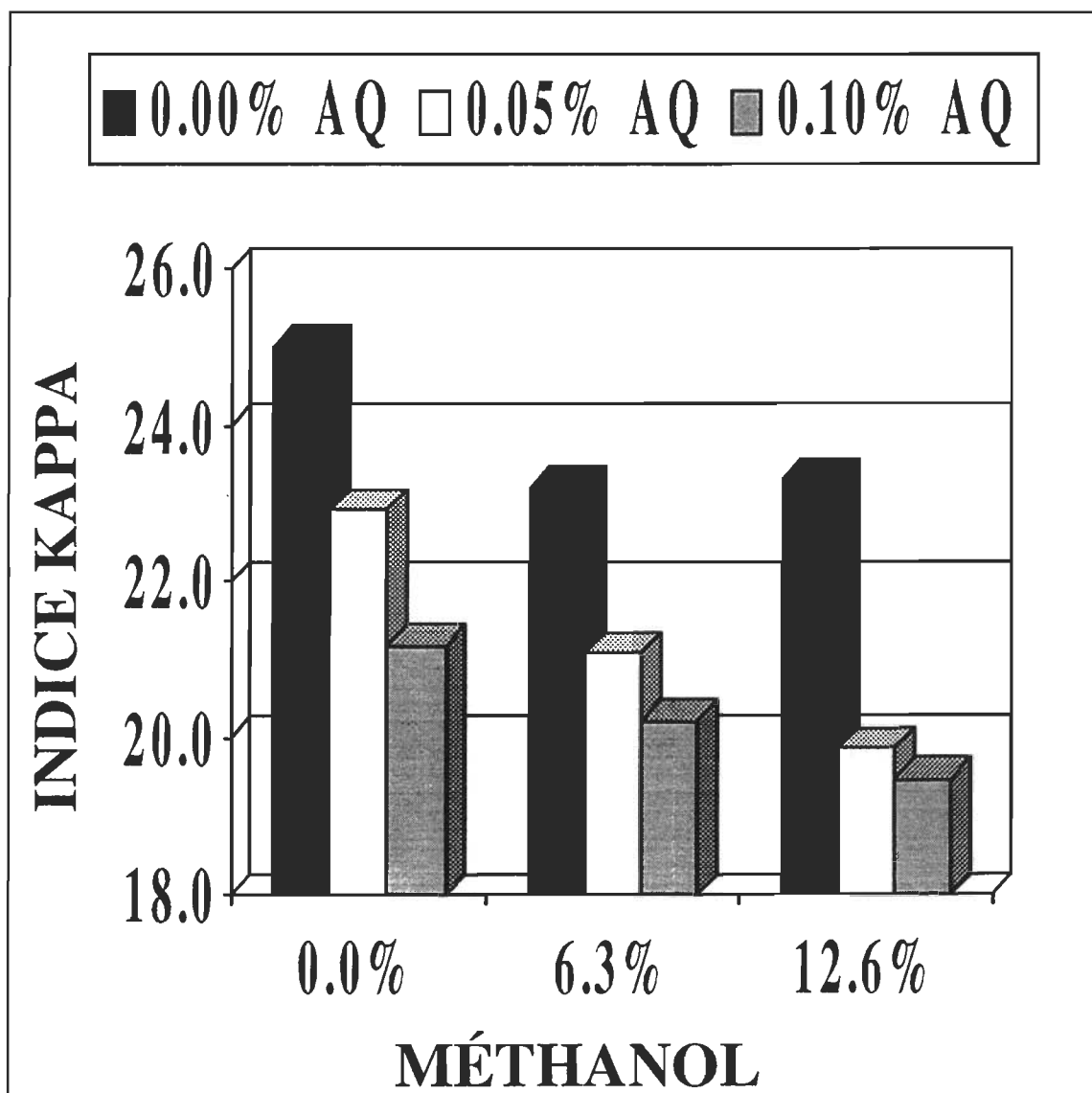


FIGURE 4.15 Variation du taux de délignification avec le méthanol et/ou l'anthraquinone

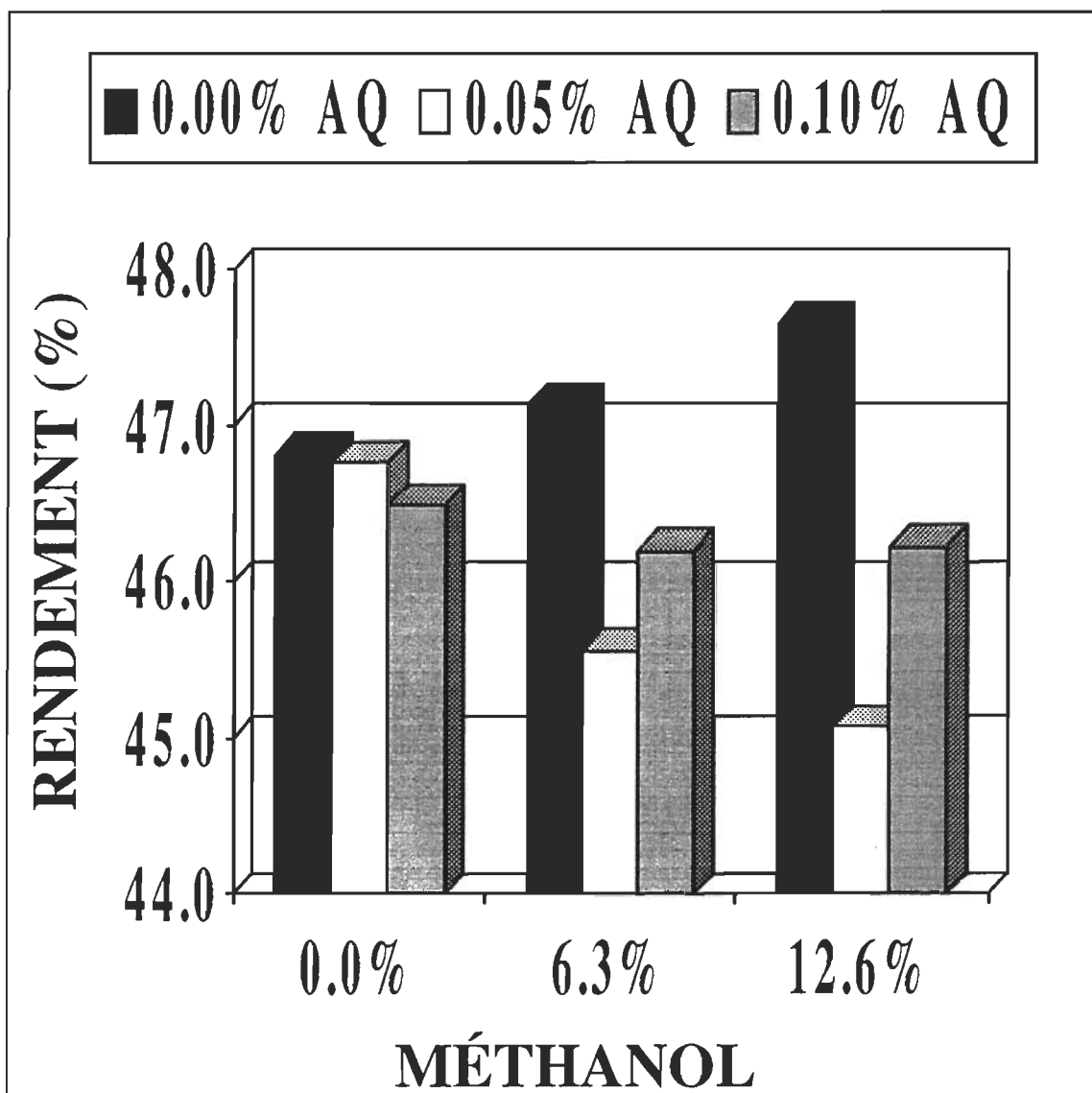


FIGURE 4.16 Variation du taux de production avec le méthanol et/ou l'antraquinone

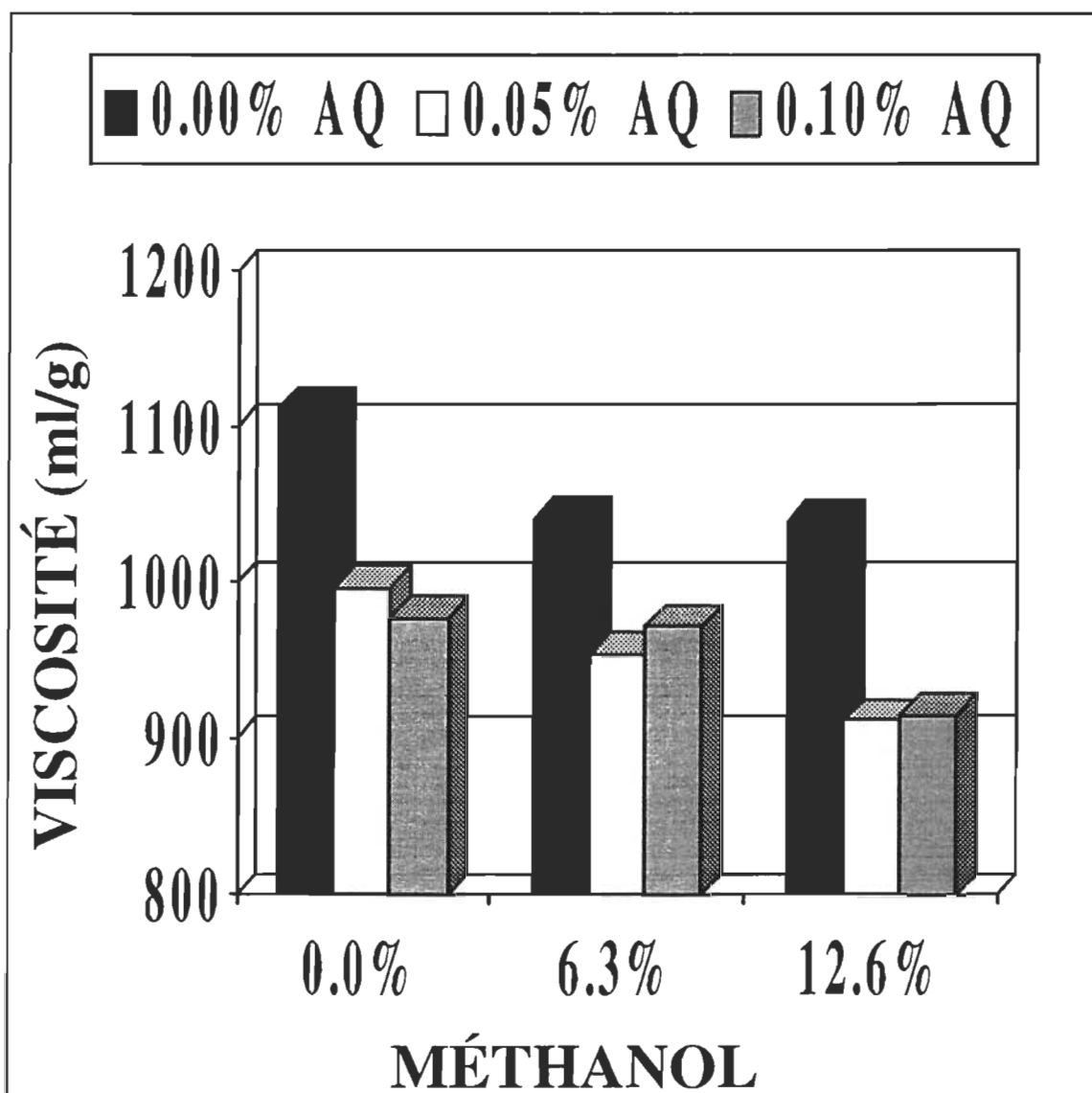


FIGURE 4.17 Variation de la résistance de la pâte avec le méthanol et/ou l'anthraquinone

En résumé, dans un procédé kraft, l'anthraquinone améliore le taux de délignification, réduit négligeablement le rendement et diminue légèrement la résistance de la pâte.

4.6.2 Cuisson en présence de 6,3% de méthanol

Le méthanol améliore le taux de délignification (figure 4.15) du procédé kraft en diminuant l'indice kappa de 2 points par rapport à la cuisson sans anthraquinone et sans méthanol. En présence de 0,05% d'anthraquinone, l'indice kappa diminue de deux autres points. Cette diminution de l'indice kappa devient plus prononcée (perte d'un point supplémentaire) quand on double la concentration d'anthraquinone. Cette augmentation de la délignification est due au fait que le méthanol modifie les groupements hydroxyles de la lignine, en particulier, ceux des chaînes latérales. Les molécules de lignine fragmentées par la soude ne peuvent pas se condenser: les groupements hydroxyles étant sous une forme méthoxylée, ces fragments de molécules deviennent ainsi plus solubles. Cet effet du méthanol associé à celui de l'anthraquinone qui, sous sa forme réduite d'HAQ, empêche la condensation des fragments de lignine en réagissant avec leurs segments quinoneméthides, ont accéléré davantage le taux de délignification. Quand on double la concentration d'anthraquinone, les réactions de méthanol et de l'anthraquinone s'accroissent permettant ainsi une diminution supplémentaire de l'indice kappa.

Le taux de production (figure 4.16) de la pâte kraft augmente légèrement (46,81%→47,14%) avec le méthanol sans anthraquinone. Par contre, avec 0,05% d'anthraquinone, le rendement diminue de 1,6 point. En doublant la concentration d'anthraquinone, le rendement diminue d'un point. La concentration de 0,05% d'anthraquinone n'est pas suffisante pour aider les glucides à réagir contre la dégradation alcaline.

La présence de l'alcool diminue légèrement la viscosité (figure 4.17) de la pâte sans anthraquinone, elle passe de 1112mL/g à 1041mL/g (71points). Avec l'ajout de 0,05% d'anthraquinone, la viscosité diminue davantage passant de 1041 à 955 mL/g.

L'augmentation de la concentration d'anthraquinone a un léger effet positif sur la résistance de la pâte.

La présence de 6,3% de méthanol accélère le taux de délignification lorsqu'on augmente la concentration d'anthraquinone. La présence du méthanol augmente le rendement en absence d'anthraquinone. Ce rendement diminue avec l'addition de 0,05% d'anthraquinone. Il est ensuite légèrement augmenté de plus d'un demi point avec 0,10% d'anthraquinone. Quant à la viscosité, la même observation que le rendement se produit.

4.6.3 Cuisson kraft en présence de 12,6% de méthanol

La figure 4.15 montre que lorsqu'on double la concentration de méthanol, on améliore le taux de délignification du procédé kraft. Comparativement à 6,3% de méthanol, aucun changement significatif n'est observé par rapport au taux de délignification. L'ajout d'anthraquinone améliore ce taux. L'effet synergique du méthanol et de l'anthraquinone accroît davantage la délignification.

Avec 12,6% de méthanol, le taux de production (figure 4.16) du procédé augmente davantage, comparativement à tous les procédés précédents d'approximativement 1 point par rapport à la cuisson kraft et d'un demi point par rapport à la cuisson avec 6,3% de méthanol et sans anthraquinone. En présence de 0,05% d'anthraquinone, le rendement diminue d'environ 2,7 points tandis qu'il augmente de 1,2 point avec 0,10% d'anthraquinone.

Quant à la viscosité (figure 4.17), elle diminue légèrement par rapport au procédé sans méthanol, mais ne change pas relativement à la présence de 6,3% de méthanol. Avec 0,05% et 0,10% d'anthraquinone, elle diminue significativement au point qu'on peut même supposer que la résistance de ces pâtes est attaquée. Ceci signifierait que trop de méthanol avec de l'anthraquinone donnent lieu à une délignification excessive et à une dégradation accrue du taux de glucides.

En résumé, avec 6,3% de méthanol, le taux de délignification des pâtes est meilleur qu'avec 0,10% d'anthraquinone. Il en est de même pour le rendement et la viscosité. Avec 12,6% de méthanol, aucun changement n'est observé dans les procédés sans anthraquinone, hormis l'amélioration du rendement. En présence d'anthraquinone, toujours avec 12,6% de méthanol, les pâtes sont trop délignifiées au point de devenir beaucoup moins résistantes et on observe aussi une diminution au niveau du rendement. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la condition optimale avec 12,6% de méthanol et/ou avec 0,05% d'anthraquinone est à rejeter tandis que celle avec 6,3% de méthanol et/ou avec 0,10% d'anthraquinone est à conserver.

4.7 Rejets

Le tableau 4.10 présente les quantités de rejets des cuissons kraft conventionnelles relativement à des cuissons effectuées selon les deux conditions optimales avec ou sans anthraquinone. Les résultats des rejets sont exprimés en pourcentage:

$$\% \text{ rejet} = 100 \times \text{rejet (g)} / (900 \text{ g sec de copeaux} \times \text{rendement (\%)}) \quad [4.7]$$

Les taux de rejets sont très faibles et oscillent entre 0,20 et 0,45%. Ceci confirme que les copeaux ont été bien imprégnés et bien délignifiés.

4.8 Sélectivité

L'effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone une fois vérifié selon les deux conditions optimales mentionnées à la section 4.6, il importe d'analyser comment l'indice kappa, le rendement et la viscosité varient entre eux sous les mêmes conditions expérimentales en tenant compte séparément de chaque concentration d'anthraquinone.

4.8.1 Kappa versus rendement

En l'absence d'anthraquinone, à des concentrations croissantes de méthanol, l'accélération du taux de délignification entraîne une augmentation du taux de production

(tableau 4.11), une diminution de plus d'un point de ce taux avec 0,05% d'anthraquinone (tableau 4.12) et une légère baisse avec 0,10% d'anthraquinone (tableau 4.13).

4.8.2 Kappa versus viscosité

Toujours à des pourcentages croissants de méthanol, l'augmentation du taux d'enlèvement de lignine donne lieu à une diminution de moins de 100 points de la résistance de la pâte en l'absence d'anthraquinone (tableau 4.14), diminution qui est linéaire en présence de 0,05% d'anthraquinone (tableau 4.15). Avec 0,10% d'anthraquinone, cette diminution est négligeable avec les concentrations de 0 à 6,3% de méthanol et s'accroît d'environ 60 points avec 12,6% de méthanol (tableau 4.16).

4.8.3 Rendement versus viscosité

En faisant varier comme précédemment la concentration de méthanol sans anthraquinone (tableau 4.17), le rendement augmente alors que la viscosité diminue. Avec 0,05% d'anthraquinone (tableau 4.18), le rendement varie proportionnellement avec la viscosité. En présence de 0,10% d'anthraquinone (tableau 4.19), la légère baisse du rendement entraîne une diminution sensible de la viscosité à 6,3% de méthanol par rapport à 0,0% de méthanol, diminution qui passe de 973 à 911 mL/g à 12,6% de méthanol relativement à 6,3% de méthanol.

Ces résultats démontrent que la présence du méthanol procure une bonne sélectivité aux pâtes: celles-ci sont mieux délignifiées malgré une légère baisse du rendement en présence d'anthraquinone et de la viscosité avec ou sans anthraquinone. Cependant, on constate une sélectivité nettement meilleure avec l'utilisation de 0,10% d'anthraquinone et/ou de 6,3% de méthanol. Ce qui confirme le choix de la concentration optimale de cuisson avec 6,3% d'anthraquinone et/ou 0,10% d'anthraquinone et le rejet de celle avec 12,6% de méthanol pour les cuissons avec récupération et recirculation du méthanol. Lesquelles cuissons ont été utilisées pour

TABLEAU 4. 10 Pourcentage de rejets après tamisage des pâtes selon les deux conditions optimales avec ou sans anthraquinone.

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 12,6% MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 0,24 | 0,36 | 0,43 |
| 0,05 | 0,28 | 0,32 | 0,22 |
| 0,10 | 0,37 | 0,26 | 0,34 |

TABLEAU 4. 11 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en l'absence d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Rendement (%) |
|----------|-------|---------------|
| 0,0 | 25,02 | 46,81 |
| 6,3 | 23,21 | 47,14 |
| 12,6 | 23,31 | 47,66 |

TABLEAU 4. 12 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en présence de 0,05% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Rendement (%) |
|----------|-------|---------------|
| 0,0 | 22,92 | 46,76 |
| 6,3 | 21,07 | 45,57 |
| 12,6 | 19,84 | 45,07 |

TABLEAU 4. 13 Variation de l'indice kappa par rapport au rendement en présence de 0,10% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Rendement (%) |
|----------|-------|---------------|
| 0,0 | 21,17 | 46,49 |
| 6,3 | 20,20 | 46,20 |
| 12,6 | 19,45 | 46,22 |

TABLEAU 4. 14 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en l'absence d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Viscosité (mL/g) |
|----------|-------|------------------|
| 0,0 | 25,02 | 1112 |
| 6,3 | 23,21 | 1041 |
| 12,6 | 23.31 | 1039 |

TABLEAU 4. 15 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en présence de 0,05% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Viscosité (mL/g) |
|----------|-------|------------------|
| 0,0 | 22,92 | 997 |
| 6,3 | 21,07 | 955 |
| 12,6 | 19,84 | 911 |

TABLEAU 4. 16 Variation de l'indice kappa par rapport à la viscosité en présence de 0,10% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Kappa | Viscosité (mL/g) |
|----------|-------|------------------|
| 0,0 | 21,17 | 978 |
| 6,3 | 20,20 | 973 |
| 12,6 | 19.45 | 915 |

TABLEAU 4. 17 Variation du rendement par rapport à la viscosité en l'absence d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Rendement (%) | Viscosité (mL/g) |
|----------|---------------|------------------|
| 0,0 | 46,81 | 1112 |
| 6,3 | 47,14 | 1041 |
| 12,6 | 47,66 | 1039 |

TABLEAU 4. 18 Variation du rendement par rapport à la viscosité en présence de 0,05% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Rendement (%) | Viscosité (mL/g) |
|----------|---------------|------------------|
| 0,0 | 46,76 | 997 |
| 6,3 | 45,57 | 955 |
| 12,6 | 45,07 | 911 |

TABLEAU 4. 19 Variation du rendement par rapport à la viscosité en présence de 0,10% d'anthraquinone.

| MeOH (%) | Rendement (%) | Viscosité (mL/g) |
|----------|---------------|------------------|
| 0,0 | 46,49 | 978 |
| 6,3 | 46,20 | 973 |
| 12,6 | 46,22 | 915 |

l'analyse subséquente de propriétés mécaniques et optiques des pâtes du mélange résineux de sapin-épinette.

4.9 Alkali résiduel

Le tableau 4.20 présente les résultats en pourcentage d'alcali résiduel et les valeurs de pH final de la liqueur noire sous les deux conditions optimales précédentes en présence d'anthraquinone. Les volumes de H_2SO_4 sont notés au point de neutralisation de cette liqueur (section 3.4.5).

4.9.1 Calcul de l'alcalinité

Dans une cuisson kraft, le taux d'alcali actif représente la somme de NaOH et de Na_2S à utiliser. Ce taux d'alcali actif est de 18% en ce qui nous concerne.

4.9.2 Calcul de l'alcali résiduel

Soient V_T , le volume total de liqueur noire, en mL

V_a , le volume (en mL) de l'acide, H_2SO_4 , au point d'équilibre (à pH~7,00)

V_l , le volume (en mL) de liqueur noire utilisée pour le titrage acide-base

C_a , la concentration de l'acide en N ou eq.g/L

C_l , la concentration d'alcali résiduel de la liqueur noire, en N

M_b , la masse de bois utilisée, en g de copeaux secs: 900 g.

TABLEAU 4. 20 Alkali résiduels et pH finaux des liqueurs noires des procédés kraft et kraft-méthanol avec ou sans anthraquinone selon les deux conditions optimales.

| AQ (%) | 0,0% MeOH | | | | 6,3% MeOH | | | | 12,6% MeOH | | | |
|--------|------------------|---------------------|--------|--------|------------------|---------------------|--------|--------|------------------|---------------------|--------|--------|
| | pH _{LN} | V _a (mL) | AA (%) | AR (%) | pH _{LN} | V _a (mL) | AA (%) | AR (%) | pH _{LN} | V _a (mL) | AA (%) | AR (%) |
| 0,00 | 12,00 | 34,75 | 18 | 11,2 | 11,86 | 33,13 | 18 | 10,6 | 11,67 | 35,45 | 18 | 11,4 |
| 0,05 | 11,70 | 34,25 | 18 | 11,0 | 11,62 | 36,65 | 18 | 11,7 | 11,56 | 37,40 | 18 | 12,0 |
| 0,10 | 11,66 | 34,30 | 18 | 11,0 | 11,62 | 36,83 | 18 | 11,8 | 11,53 | 37,98 | 18 | 12,2 |

pH_{LN}: pH de la liqueur noire

4.9.2.1 Calcul de la masse d'alcali résiduel

4.9.2.1.1 Calcul de c_l

À l'équilibre, à pH~ 7,00: $C_a V_a = C_l V_l$ [4.8]

Pour le cas à 0,0% de MeOH et 0,00% d'AQ (tableau 4.11):

$$C_a = 0,10N; V_a = 34,75mL; V_l = 5,00mL; C_l = ?; V_T = 3600mL;$$

$$C_l = (34,75mL \times 0,10N) / 5,00mL = 0.70N$$

4.9.2.1.2 Conversion de c_l de N en g/L

1 éq de NaOH pèse 40g donc 0,70 éq va peser:

$$C_l = (0,70\text{éq} \times 40g) / 1\text{éq} = 28,0g/L \text{ de solution ou de liqueur noire}$$

4.9.2.1.3 Masse d'alcali résiduel

Le volume total de la liqueur étant de 3,6litres, si, dans 1L il y a 28,0g dans 3,6L, il va y avoir:

$$\text{masse d'AR} = 3,6L \times 28,0g = 100,8g$$

4.9.2.2 Calcul du pourcentage d'alcali résiduel

$$AR (\%) = (\text{masse d'AR} / M_b) \times 100$$

$$AR (\%) = (100,8g / 900,0g) \times 100 = 11,2\%.$$

Les résultats présentés au tableau 4.20 montrent que les niveaux d'alcali résiduel oscillent entre 10.6 et 12.2%.

L'addition de méthanol et d'anthraquinone permet une moins grande consommation d'alcali actif.

Dans l'ensemble, selon la concentration d'anthraquinone et/ou du pourcentage de méthanol, le pH de la liqueur noire oscille entre 11,50 et 12,00 alors que les valeurs de l'alcali résiduel demeurent hautes. Ceci permet d'avancer qu'au cours des cuissons, il n'y a pas eu de redéposition de matières ligneuses contaminantes sur les fibres.

4.10 Récupération et recirculation du méthanol

Le fait que le méthanol méthoxyle les groupements hydroxyles des fragments de lignine et provoque, comme l'eau, le gonflement intercrystallin de la cellulose laisse entrevoir qu'il peut agir comme catalyseur. Comme tout catalyseur, il est récupérable et réutilisable. Pour procéder à la récupération du méthanol et à sa recirculation, on a utilisé les conditions expérimentales avec 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone pour les raisons ci-haut mentionnées. Soulignons que les résultats de cette partie sont obtenus à partir de cuissons effectuées avec des copeaux prétraités à la vapeur (voir section 3.3).

4.10.1 Pourcentage de méthanol récupéré

Le tableau 4.21 présente les résultats obtenus après cuisson quant à la récupération du méthanol avec et sans recirculation. Pour les cuissons kraft-méthanol sans anthraquinone, environ 63% de méthanol ont été récupérés par évaporation du lessiveur de cuisson dans un lessiveur contenant de l'eau refroidie à 4°C. Ces 63% de méthanol ont été complétés à 100% avec du méthanol frais puis réutilisés pour d'autres cuissons sous les mêmes conditions expérimentales. De ces dernières cuissons, 54% de méthanol ont été récupérés par le même principe.

Quant aux cuissons avec anthraquinone, on a récupéré 63% de méthanol d'une cuisson normale. Cette quantité a été complétée à 100% avec du méthanol frais et

réutilisée pour d'autres cuissons. À la fin de ces cuissons, approximativement 49% de méthanol ont été récupérés.

De plus, à la fin de chaque cuisson kraft- méthanol avec ou sans anthraquinone, la liqueur noire avant d'être évacuée, fut soumise au procédé de distillation fractionnée dans le but de récupérer toute quantité de méthanol qui serait emprisonnée dans les copeaux après le processus d'évaporation. Les résultats présentés dans le tableau 4.22 montrent que dans le cas des cuissons kraft-méthanol, 11% de méthanol ont été recueillis sans recirculation et, 8,2% avec recirculation; quant aux cuissons kraft-méthanol avec anthraquinone, on a collecté 9,6% sans recirculation et 8,5% avec recirculation.

Dans l'ensemble, il est possible de récupérer environ 74,0% de méthanol dans les cuissons kraft-méthanol normales et 72,4% dans les cuissons kraft-méthanol-anthraquinone. Après recirculation, 62,0% ont été récupérés dans les cuissons kraft-méthanol et 57,2% pour les cuissons kraft-méthanol-anthraquinone.

4.10.2 Résultats des propriétés chimiques

Les résultats sur les propriétés chimiques des cuissons prétraités à la vapeur sont présentés aux tableaux 4.23 - 4.26.

4.10.2.1 Kappa

Des résultats présentés dans le tableau 4.23, montrent qu'avant la recirculation du méthanol, la délignification augmente de 2,5 points en l'absence d'anthraquinone et en présence de NaOH. En présence de 0,10% d'anthraquinone, cette délignification s'accroît davantage soit de 6 points relativement à la cuisson kraft et d'environ 3,5 points par rapport à la cuisson sans anthraquinone mais avec du méthanol. La recirculation du méthanol n'entraîne aucun changement significatif sur la cuisson sans anthraquinone. Toutefois, cette recirculation de méthanol est défavorable au niveau de la délignification lorsque l'anthraquinone est présente dans la liqueur de cuisson.

TABLEAU 4. 21 Pourcentage de méthanol récupéré par évaporation et transvasement après cuisson.

| | MeOH (%) | MeOH + AQ (%) |
|--------------------|----------|---------------|
| Sans Recirculation | 62,8 | 62,8 |
| Avec Recirculation | 53,8 | 48,7 |

TABLEAU 4. 22 Pourcentage de méthanol récupéré après distillation de la liqueur noire.

| | MeOH (%) | MeOH + AQ (%) |
|--------------------|----------|---------------|
| Sans Recirculation | 11,0 | 9,6 |
| Avec Recirculation | 8,2 | 8,5 |

TABLEAU 4. 23 Variation de l'indice kappa avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone

| AQ (%) | 0 ,0% MeOH | 6,3% MeOH | 6,3%R* MeOH |
|--------|---------------|-----------|-------------|
| 0,00 | 27,41 | 24,98 | |
| 0,00R* | | | 25,11 |
| 0,10 | | 21,45 | |
| 0,10R* | | | 22,55 |

* après recirculation du méthanol

TABLEAU 4. 24 Variation du rendement (en %) avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone.

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 6,3%R* MeOH |
|--------|-----------|-----------|-------------|
| 0,00 | 46,82 | 46,37 | |
| 0,00R | | | 46,38 |
| 0,10 | | 46,56 | |
| 0,10R | | | 47,40 |

TABLEAU 4. 25 Variation de la viscosité (en mL/g) avec ou sans recirculation du méthanol après préchauffage des copeaux sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone.

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 6,3%R MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 1115 | 1049 | |
| 0,00R | | | 1031 |
| 0,10 | | 983 | |
| 0,10R | | | 1014 |

TABLEAU 4. 26 Effet du rejet (en %) sur les cuissons effectuées avec ou sans recirculation du méthanol sous la condition optimale de 6,3% de méthanol et/ou 0,10% anthraquinone après préchauffage des copeaux.

| AQ (%) | 0,0% MeOH | 6,3% MeOH | 6,3%R MeOH |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 0,00 | 0,17 | 0,26 | |
| 0,00R | | | 0,22 |
| 0,10 | | 0,25 | |
| 0,10R | | | 0,29 |

4.10.2.2 Rendement

Sans recirculation du méthanol, (tableau 4.24), le rendement des cuissons avec méthanol et/ou anthraquinone diminue très légèrement par rapport à celui de la cuisson kraft.

Avec recirculation du méthanol, les rendements des procédés avec méthanol et/ou anthraquinone évoluent similairement à ceux sans recirculation. Le rendement de celui avec méthanol et anthraquinone est supérieur de 0,6 point à celui du procédé kraft et de 0,8 point à son semblable sans recirculation du méthanol.

4.10.2.3 Viscosité

En ce qui a trait à la viscosité, on peut constater d'après le tableau 4.25 que la résistance de la pâte diminue dans tous les procédés i.e avec ou sans recirculation du méthanol avec ou sans anthraquinone. Cependant, sans anthraquinone, le procédé sans recirculation du méthanol possède une résistance légèrement supérieure de 19 points par rapport à celui avec recirculation. Par contre, la présence de 0,10% d'anthraquinone diminue de 65 points les résistances des pâtes sans recirculation du méthanol et de 16 points celles avec recirculation du méthanol.

Ainsi, par rapport aux procédés normaux sans recirculation du méthanol, ceux avec recirculation et/ou anthraquinone réduisent le taux de délignification, augmentent le taux de production et possèdent une résistance supérieure avec anthraquinone. La recirculation du méthanol procure des pâtes améliorées et la présence de l'anthraquinone associée à la recirculation permettent l'obtention des pâtes bien délignifiées, de meilleurs rendements et de résistance sensiblement améliorée. Le prétraitement à la vapeur qui entraîne l'enlèvement maximal de résines et d'impuretés hydrophiles joue un rôle important dans le fait que l'anthraquinone plus le méthanol recirculé améliorent le taux de délignification, le taux de production et même, dans une certaine mesure, par rapport à son égal sans recirculation, la résistance de la pâte.

4.10.3 Rejets

Concernant les taux de rejets (tableau 4.26), ils sont sensiblement plus faibles qu'avec les cuissons précédentes où il n'y a pas eu de préchauffage des copeaux. Ils varient ainsi entre 0,15% et 0,30%. Ceci indique que la quasi-totalité des copeaux participent tel qu'attendu aux opérations fondamentales de préparation des pâtes. Ce qui augure bien sur le plan économique pour toute industrie papetière.

4.11 Propriétés physiques des pâtes

Les pâtes obtenues des cuissons avec ou sans recirculation du méthanol ont été utilisées pour fin de mesures des propriétés mécaniques et optiques. Pour faciliter ces mesures, les pâtes ont été, au préalable, raffinées à l'aide d'une pile hollandaise PFI à un indice d'égouttage de $272\text{mL} \pm 10\text{mL}$. Les valeurs des propriétés physiques sont réunies dans le tableau 4.27.

Ainsi, optiquement parlant, le méthanol et l'anthraquinone procurent aux pâtes une blancheur légèrement supérieure aux pâtes kraft conventionnelles. Les pâtes kraft-méthanol sont moins blanches donc plus opaques que les pâtes kraft-méthanol-anthraquinone peu importe qu'il y ait recirculation ou non du méthanol. Ces comportements sont dus au fait que les pâtes kraft sont moins délignifiées que celles avec méthanol, et aussi que la présence d'anthraquinone accélère davantage le taux de délignification. Ainsi, dans une pâte, plus il y a de la lignine, plus la blancheur diminue et l'opacité augmente parce que c'est surtout la lignine dans la pâte ou dans les copeaux qui, à cause de ses chromophores, absorbent de la lumière (64,65).

Quant aux propriétés mécaniques, les pâtes kraft conventionnelles possèdent un indice de déchirure plus faible que les pâtes kraft-méthanol et kraft-méthanol-anthraquinone. Quant à ces deux dernières sortes de pâtes, celles pour l'obtention desquelles le méthanol a été recirculé possède de plus faibles indices de déchirure. Il en est de même pour l'indice d'éclatement. Ceci signifie que la liaison entre les fibres des pâtes avec méthanol et/ou anthraquinone sans recirculation est supérieure à celle des

TABLEAU 4. 27 Propriétés mécaniques et optiques des pâtes avec méthanol et/ou anthraquinone relativement aux pâtes kraft.

| ESSAIS | CSF (mL) | L.R. (km) | I.E. (kPa m ² /g) | I.D. (Nm.m ² /g) | B (% ISO) | Opacité (%) |
|---------------|-------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------|
| KRAFT | 263 | 14,18 | 11,07 | 10,51 | 21,95 | 91,85 |
| MeOH | 262 | 14,15 | 11,55 | 11,60 | 22,80 | 91,80 |
| MeOH + AQ | 269 | 14,04 | 11,54 | 12,09 | 23,65 | 90,65 |
| MeOH (R) | 280 | 13,85 | 11,39 | 11,20 | 22,80 | 91,70 |
| MeOH + AQ (R) | 285 | 14,63 | 11,39 | 10,88 | 23,15 | 91,00 |

L.R. :Longueur de rupture

I.E. :Indice d'éclatement

I.D. :Indice de déchirure

B. :Blancheur

pâtes avec recirculation. L'adhésion fibre à fibre de ces dernières est plus grande que celles des pâtes kraft. Concernant la longueur de rupture, les pâtes kraft et kraft-méthanol avec ou sans anthraquinone sans recirculation résistent à la traction à peu près de la même façon. Quand il y a recirculation, la pâte kraft-méthanol sans anthraquinone devient moins résistante par rapport à toutes les précédentes tandis que l'effet contraire se produit pour la pâte kraft-méthanol-anthraquinone.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

La sulfidité, malgré son rôle clef dans la résistance de la pâte, est un des inconvénients majeurs du procédé kraft. À cause d'elle, toute industrie produisant des pâtes kraft émet beaucoup de composés soufrés dans l'atmosphère. En vertu d'une réglementation gouvernementale, ces composés s'avérant néfastes à l'environnement à cause de l'odeur nauséabonde qu'ils dégagent, il est exigé que la sulfidité soit ou bien réduite à un taux non pernicieux, ou bien éliminée. Notre projet vise à réduire la sulfidité à un niveau admissible sur le plan environnemental.

Pour ce faire, il est proposé d'incorporer du méthanol dans la cuisson. Ce méthanol doit être facilement récupérable de façon à minimiser tout problème d'installation. Il doit aussi être recirculable au point de rendre cette amélioration du procédé kraft économiquement attrayante sur le plan industriel.

Un programme d'expérimentation dans le respect des données industrielles des conditions de cuisson a permis d'utiliser le design Box-Behnken pour nous faciliter la tâche. Grâce à ce design de second ordre qui tient compte de l'interaction simultanée, dans notre cas, de quatre facteurs à trois niveaux, 13 fois moins d'expériences, donc beaucoup d'économies de temps, d'énergie et de produits chimiques, ont suffi à donner des réponses nécessaires sur les propriétés chimiques des pâtes du mélange résineux de sapin-épinette via des équations mathématiques. L'utilisation de ces équations déterminées avec le logiciel Statgraph Plus a fait découvrir deux conditions optimales de

cuisson: primo, l'ajout de 6,3% de méthanol pour réduire de 18% le taux de sulfidité; secundo, l'ajout de 12,6% de méthanol pour diminuer le taux de sulfidité de 33%. Sous ces conditions, les propriétés papétières des pâtes ne doivent pas être affectées. Ces conditions sont utilisées par après en présence d'anthraquinone dans le souci d'améliorer davantage les propriétés précitées.

Statistiquement parlant, les trois équations des modèles sont toutes valides à un intervalle de confiance de 95%. Après ANOVA, les effets principaux prennent une part très active à l'élaboration des équations, hormis la sulfidité au niveau du rendement; aucun effet quadratique n'y participe alors que certains effets de l'interaction linéaire se sont faits sentir seulement au niveau de l'indice kappa. Les pourcentages d'erreur sont très faibles. En un mot, sur le plan statistique, on peut facilement prévoir le taux de délignification, le taux de production et le degré de résistance des pâtes du mélange résineux de sapin-épinette à partir des conditions optimales, en particulier, de celle avec 6,30% de méthanol et/ou 0,10% d'anthraquinone.

Comparativement au procédé kraft conventionnel, les pâtes obtenues des conditions de cuisson ci-haut mentionnées sont hautement délignifiées, de rendement légèrement supérieur en l'absence d'anthraquinone et sensiblement inférieur avec de l'anthraquinone et de résistance très faiblement diminuée à cause de la légère diminution de la viscosité. À 12,6% de méthanol en présence d'anthraquinone, les pâtes sont trop délignifiées au point de perdre leur résistance tandis qu'à 6,3% de méthanol, en particulier, avec 0,10% d'anthraquinone les résultats sont nettement meilleurs. Cette dernière condition-ci a été choisie pour les expériences subséquentes portant sur la récupération et la recirculation de méthanol ainsi que sur l'analyse des propriétés physiques.

Ainsi, en tenant compte de la quantité de méthanol récupéré tant après transvasement de ce dernier par évaporation que par distillation fractionnée de la liqueur noire, il y a possibilité de récupérer 74% de méthanol dans les cuissons kraft- méthanol,

72,4% de méthanol dans les cuissons kraft-méthanol-anthraquinone; après recirculation, la possibilité de récupération est de 62% pour les cuissons kraft-méthanol et 57,2% pour les cuissons kraft-méthanol-anthraquinone.

Quant aux propriétés physiques des pâtes, elles ont toutes été légèrement améliorées ou maintenues par rapport à celles des pâtes kraft conventionnelles. Cependant, les propriétés optiques des pâtes kraft-méthanol-anthraquinone sont légèrement meilleures que celles des pâtes kraft-méthanol surtout dans le cas où le méthanol n'est pas recirculé. Au niveau des propriétés mécaniques, les pâtes obtenues sans recirculation possèdent de meilleurs indices d'éclatement et de déchirure que celles avec recirculation; sauf que les pâtes avec anthraquinone et recirculation résistent mieux à la traction que les pâtes sans recirculation et encore mieux que celles avec recirculation sans anthraquinone.

Comme suggestions, il serait bon d'essayer l'utilisation d'anthraquinone jusqu'à une concentration de 0,15% pour vérifier le comportement des propriétés chimiques des pâtes.

CHAPITRE 6

BIBLIOGRAPHIE

1. Palenius, I., Hiisverta, P., "Oxygen Bleaching of High-Yield Soda Pulp", Pulp Paper Mag. Can. 71 (21); T465-T472 (1970).
2. Worster, H. E., Pudek, M. F., Harrison, R. E., "Two Stage Soda Oxygen Pulping of Western Hemlock", Pulp Paper Mag. Can. 72 (12); T371-T375 (1971).
3. Renard, J. J., Mackie, D.M., Jones, H. G., Bolker, H. I., Clayton, D. W., "Delignification of Wood Using Pressurized Oxygen. I: A Preliminary Study", Trans., Tech. Sect., CPPA, (1); 1-11 (1975).
4. Liebergott, N., Van Lierop, B., "Oxidative Bleaching - A Review - Part 1: Delignification", Pulp Paper Can. 87 (8); T300 - T328 (1986).
5. Black, N. P., "ASAM Alkaline Sulphite Pulping Process Shows Potentiel for Large Application", Tappi J. 74 (4); 87-93 (1991).
6. Holton, H. H., "Soda Additive Softwood Pulping: a major new process", Pulp Paper Can. 78 (10), T218-T223; U.S. Patent 4012280 (1977).
7. Ressources et Industries Forestières Portrait Statistique 1990, Ministère de l'énergie et des ressources, Gouvernement du Québec (1990).
8. Janson, J., Vuorisalo, R., "Alcohol-Hydroxide-Anthraquinone Pulping", Paperi Ja Puu 68 (9); 610-615 (1986).
9. Pye, E. K., Lora, J. H., "The Alcell Process - A Proven Alternative to Kraft Pulping", Tappi J. 74 (3); 113-118 (1991).
10. Norman, E., Olm, L., Teder, A., "Methanol-Reinforced Kraft Pulping", Tappi J. 76 (3); 125-130 (1993).
11. Montplaisir, D., Daneault, C., Valade, J. L., "Sulfidity Reduction in a Kraft Process", Pulp Paper Can. 97 (1); T8-T11 (1996).

12. Casey, J. P., "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", Vol. 1, 3^e éd., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp. 1-38 (1979).
13. Rydholm, S., "Pulping Processes", Interscience, John Wiley, New York, chapitre 4, pp. 90-254 (1965).
14. Smook, G. A., "Handbook for Pulp and Paper Technologists, Joint Textbook Committee of the Paper Industry", Montréal, chapitre 1, pp. 1-8 (1982).
15. Grace, T. M., Leopold, B., Malcolm, E. W., "Pulp and Paper Manufacture", Vol 5, 3^e éd., CPPA/ TAPPI, Montréal, Canada, chapitre 14, p. 391-424 (1989).
16. Bolker, H. I., "Naturel and Synthetic Polymers - Introduction", Marcel, Dekker, New York, chapitre 2. pp. 34-121 (1974).
17. Koran, Z., "Different Processes Can Be Used To Enhance Hardwood Quality", Pulp Paper Can. 90(2), pp. 18-20 (1989).
18. Immergut, E. H., in The Chemistry of Wood, Browning, B. L., ed., Interscience, New York chapitre 4. pp. 103-190 (1963).
19. Wald, W. J., Ritchie, P. F., Purves, C. B., "The Elementary Composition of Lignin in Northern Pine and Black Spruce Woods, and of the Isolated Klason and Periodate Lignins", J. Amer. Chem. Soc., 69; 1371-1377 (1947).
20. Kocurek, M. J., Stevens, C. F. B., "Pulp and Paper Manufacture", vol 1, 3^e éd., CPPA/ TAPPI, Montréal, Canada, chapitre VI, p. 35-45 (1983).
21. Higuchi, T., "Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components", Higuchi, T., éd., New York, Academic Press Inc. pp. 141-160 (1985).
22. Lindberg, B., "Alkaline Hydrolysis of Glycosidic Linkages", Svensk Papperstidn., 59 (15); 531-534 (1956).
23. Corbett, W. M., Richards, G. N., "The Degradation of Cellulose by Aqueous Sodium Hydroxide at 170°", Svensk Papperstidn., 60 (21); 791-794 (1957).
24. Gierer, J., "The Reactions of Lignin Pulping: A Description and Comparison of Conventional Pulping Processes", Svensk Papperstidn, 73 (18); 571-596 (1970).
25. Gierer, J., Norén, I., " The Reactions of Lignin During Sulphate Cooking. Part VIII. The Mechanism of Splitting of β -arylether Bonds in Phenolic Units by White Liquor ", Acta Chem. Scand. 16 (7); 1713-1729 (1962).

26. Borlew, P. B., Pascoe, T. A., "Consumption of NaOH and Na₂S in Kraft Pulping", Tech. Assoc. Papers, 30; 570-572 (1974).
27. Procter, A. R., Wiekenkamps, R. H., "The Stabilization of Cellulose To Alkaline Degradation By Novel End Unit Modifications", J. Polym. Sci., Part C, 28 (1); 1-13 (1969).
28. Gierer, J., Smedman, L. A., "The Reactions of Lignin During Sulphate Cooking. Part VIII. The Mechanism of Splitting of β -arylether Bonds in Phenolic Units by White Liquor", Acta Chem. Scand. 19 (5); 1103-1112 (1965).
29. Holton, H., "Soda Additive Softwood Pulping: A Major New Process", Pulp And Paper Canada 78 (10); 19-24 (1977).
30. Löwendahl, L., Samuelson, O., "Carbohydrate Stabilization During Kraft Cooking With Addition of Anthraquinone", Svensk Papperstidn., 80 (17); 549-551 (1977).
31. Fleming, B. I., Kubes, G. J., Macleod, J. M., Bolker, H. I., "Soda Pulping with Anthraquinone: A Mechanism", Tappi, 61 (6); 43-46 (1978) .
32. Fleming, B. I., Kubes, G. J., Macleod, J. M., Bolker, H. I., "Polarographic Analysis of Soda-Anthraquinone Pulping Liquor", Tappi, 62 (7); 55-58 (1979).
33. Bikales, N. M., "Cellulose and Cellulose Derivatives", John Wiley & Sons, New York, vol. 1, pp.1007-1010 (1971).
34. Schuerch, C., "The Solvent Properties of Liquids and Their Relation to the Solubility, Swelling, Isolation and Fractionation of Lignin", J. Am. Chem. Soc. 74; 5061-5067 (1952).
35. Raber, D., Raber, N., "Organic chemistry", West Publishing, St. Paul, chapitre 12, pp. 618-621 (1988).
36. Marton, R., Granzow, S., "Ethanol - Alkali Pulping", Tappi, 65 (6); 103-106 (1982).
37. Sarkanen, K. V., "Chemistry of Solvent Pulping", 1990 Tappi Pulping Conference, Toronto, vol.2, 651-655 (1990).
38. Nakano, J., et al., "Studies on Alkali - Methanol Cooking", 1st ISWPC, Stockholm, vol.2, 72-77 (1981).
39. Sarkanen, K. V., Ludurg, C. H., "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", John Wiley & Sons, New York, pp 687-688 (1971).

40. Baumeister, M., Edel, E., "Ethanol-Water Pulping", *Das Papier* 34 (10A); V9-V18 (1980).
41. Dugal, H. S., Church, J. O., Leekley, R. M., Swanson, J. W., "Color Removal in a Ferric Chloride-Lime System", *Tappi* 59 (9); 71-74 (1976).
42. Brauns, F. E., Grimes, W. S., "A Fundamental Study of the Removal of Wood in the Alkaline Cooking Process", *Tech. Assoc. Papers*, 22; 574-577 (1939).
43. Enkvist, T., "Determinations of The Consumption of Alkali and Sulfur at Various Stages of Sulfate, Soda and Alkaline and Neutral Sulfite Digestion of Spruce Wood", *Svensk Papperstidn*, 60 (17); 616-620 (1957).
44. Vroom, K. E., "The "H" Factor: A Means of Expressing Cooking Times and Temperature as a Single Variable", *Pulp Paper Mag. Can.* 58 (3); 228-231 (1957).
45. Aurell, R., Hartler, N., "Sulphate Cooking with the Addition of Reducing Agents Part III. The Effect of Added Sodium Borohydride", *Tappi* 46 (4); 209-215 (1965).
46. Morris, J., "Interpretation of Cooking Charts From Direct Steamed Kraft Digesters", *Tappi*, 38 (12); 753-758 (1955).
47. Martin, J. S., Bray, M. W., Curran, C. E., "Chemistry of Alkaline Wood Pulp Processes - IV Is There a Critical Pulping Temperature for the Sulphate Process?", *Paper Trade J.*, 97 (46); 242-246 (1933). [Tappi section].
48. Stockman, L., Sundkvist, E., "Sulphate Cooking at High temperatures", *Svensk Papperstidn.*, 61 (18B); 746-753 (1958).
49. Feck, J., Edel, E., "Organosolv Pulping with Addition of Alkali - Procedure and Products", 4th ISWPC, Paris, vol. 1, pp. 369-372 (1987).
50. Aziz, S., Sarkanen, K., "Organosolv Pulping - A review", *Tappi Journal*, 72 (3); 169-175 (1989).
51. Chen, Z. T., et al., "Pulp Characteristics and Mill Economics for a Conceptual SO₂ - Ethanol - Water Mill", *Tappi Pulping Conference, Toronto*, vol. 2, pp. 663-672 (1990).
52. Ivanow, T., Robert, A., "Délignification par solvolyse: Rôle du solvant et de divers additifs", 4th ISWPC, Paris, vol. 2, 189-192 (1987).

53. Khuri, A. I., Cornell, J. A., "Responses Surfaces : Designs and Analyses", vol 81, Marcel Dekker, Inc., New York pp. 1-205 (1987).
54. "Kappa Number of Pulp", TAPPI Method T236, (1993).
"Kappa Number of Pulp", Technical Section, CPPA Method G18, (1984).
55. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, "Viscosity in Cupri-ethylenediamine Solution", SCAN- CM 15: pp. 1-7 (1988).
56. "Physical Testing of Pulp Handsheets", TAPPI T-220, (1996).
"Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp", TAPPI T-205, (1995).
57. Shih, T. T. C., Hrutfiord, B. F., Sarkanen, K. V., Johanson, L. N., "Hydrogen Sulfide Vapor-Liquid Equilibrium in Aqueous Systems as a Function of Temperature and pH", Tappi, 50 (12); 630-634 (1967).
58. Kyosti, V., Sarkanen, K. V., Hrutfiord, B. F., Johanson, L. N., Gardner, H. S., "Kraft Odor", Tappi, 53(5); 766-783 (1970).
59. Kringstad, K., deSousa, F., Westermarck, U., "Studies on Odor Formation and Elimination in Kraft Pulping", Svensk Papperstidn., 79 (18); 604-610 (1976).
60. McKean, T. W., Hrutfiord, B. F., Sarkanen, K. V., Price, L., Douglass, I. B., "Effect of Kraft Pulping Conditions on the Formation of Methyl Mercaptan and Dimethyl Sulfide", Tappi 50 (8); 400-405 (1967).
61. Casey, J. P., "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", Vol. 1, 3è éd., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp. 377-492 (1979).
62. Grace, T. M., Leopold, B., Malcolm, E. W., "Pulp and Paper Manufacture", Vol 5, 3è éd., CPPA/ TAPPI, Montréal, Canada, chapitre 1, p. 1-44 (1989).
63. Khuri, A. I., Cornell, J. A., "Responses Surfaces : Designs and Analyses", vol 81, Marcel Dekker, Inc., New York pp. 394-399 (1987).
64. Leary, G. J., "The Yellowing of Wood by Light. Part II", Tappi 51 (6); 257-260 (1968)
65. Lin, S. Y., Kringstad, K. P., "Mechanism in the Yellowing of High - Yield Pulps by Light. Structure and Reactivity of Free Radical Intermediates in the Photodegradation of Lignin", Tappi 53 (12), 2296-2301 (1970).

ANNEXE A

TABLEAU A. 1 Résultats expérimentaux permettant de choisir les deux bornes et le point centre du facteur H (section 3.6.1).

| ESSAI ou CUISSON | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 21-6-1994 | 22-6-1994 | 8-7-1994 | 23-6-1994 | 24-6-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Facteur H | 500 | 500 | 850 | 1000 | 1000 |
| | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | |
| Indice Kappa | 42,64 | 43,50 | 27,45 | 24,27 | 24,84 |
| Rendement (%) | 49,48 | 49,13 | 47,14 | 45,63 | 46,29 |
| Viscosité (ml/g) | 1318 | 1281 | 1170 | 1103 | 1103 |

TABLEAU A.1 (Suite)

| ESSAI ou CUISSON | | | | | |
|------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 8-7-1994 | 27-6-1994 | 28-6-1994 | 29-6-1994 | 30-6-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Facteur H | 1300 | 1500 | 1500 | 2000 | 2000 |
| | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | |
| Indice Kappa | 20,30 | 16,03 | 17,43 | 14,36 | 13,73 |
| Rendement (%) | 46,02 | 43,97 | 43,92 | 42,77 | 42,67 |
| Viscosité (ml/g) | 1057 | 990 | 976 | 860 | 878 |

TABLEAU A. 2 Résultats expérimentaux facilitant le choix des équations des modèles et des conditions optimales (Section 4.2).

| ESSAIS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 10-8-1994 | 9-8-1994 | 7-9-1994 | 7-9-1994 | 29-8-1994 | 15-9-1994 | 29-8-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 16 | 16 | 20 |
| S (%) | 10 | 30 | 10 | 30 | 20 | 20 | 20 |
| Facteur H | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 700 | 1300 | 700 |
| MeOH (%) | 0.0 | 0.0 | 25.0 | 25.0 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| | | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | | |
| Indice kappa | 32,92 | 23,40 | 24,87 | 20,03 | 37,91 | 22,17 | 24,28 |
| Rendement (%) | 47,50 | 46,95 | 46,86 | 45,78 | 49,34 | 46,37 | 46,56 |
| Viscosité (ml/g) | 1053 | 1101 | 910 | 981 | 1166 | 1059 | 925 |

TABLEAU A.2 (SUITE)

| ESSAIS | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 16-9-1994 | 15-9-1994 | 15-9-1994 | 5-10-1994 | 4-10-1994 | 10-8-1994 | 6-10-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 20 | 16 | 16 | 20 | 20 | 18 | 18 |
| S (%) | 20 | 10 | 30 | 10 | 30 | 20 | 20 |
| Facteur H | 1300 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 700 | 700 |
| MeOH (%) | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 0.0 | 25 |
| | | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | | |
| Indice kappa | 16,37 | 34,66 | 27,15 | 23,04 | 17,20 | 41,99 | 26,05 |
| Rendement (%) | 43,42 | 48,24 | 47,43 | 45,43 | 45,32 | 48,21 | 48,11 |
| Viscosité (ml/g) | 827 | 1032 | 1198 | 887 | 938 | 1183 | 1047 |

TABLEAU A.2 (SUIITE)

| ESSAIS | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 10-8-1994 | 6-10-1994 | 1-11-1994 | 1-11-1994 | 1-11-1994 | 2-11-1994 | 10-8-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 16 |
| S (%) | 20 | 20 | 10 | 30 | 10 | 30 | 20 |
| Facteur H | 1300 | 1300 | 700 | 700 | 1300 | 1300 | 1000 |
| MeOH (%) | 0.0 | 25.0 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 0.0 |
| | | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | | |
| Indice kappa | 23,19 | 17,96 | 36,22 | 25,74 | 21,45 | 18,85 | 37,24 |
| Rendement (%) | 46,06 | 45,37 | 48,48 | 47,62 | 45,17 | 45,41 | 49,19 |
| Viscosité (ml/g) | 987 | 930 | 581 | 1092 | 877 | 954 | 1118 |

TABLEAU A.2 (Suite)

| ESSAIS | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 2-11-1994 | 9-8-1994 | 2-11-1994 | 7-9-1994 | 4-11-1994 | 4-11-1994 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 16 | 20 | 20 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Facteur H | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| MeOH (%) | 25.0 | 0.0 | 25.0 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | |
| Indice kappa | 24,84 | 20,10 | 17,76 | 23,78 | 22,44 | 22,38 |
| Rendement (%) | 47,19 | 45,30 | 44,56 | 46,90 | 45,59 | 45,36 |
| Viscosité (ml/g) | 1059 | 951 | 866 | 978 | 1018 | 977 |

TABLEAU A. 3 Résultats expérimentaux permettant de vérifier l'effet du méthanol et/ou de l'anthraquinone selon les deux conditions optimales (Sections 4.6 - 4.9).

| ESSAIS | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 20-3-1995 | 20-3-1995 | 15-5-1995 | 16-5-1995 | 16-5-1995 | 17-5-1995 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 30,0 | 30,0 | 24,5 | 24,5 | 20,0 | 20,0 |
| Facteur H | 1000 | 1000 | 991 | 991 | 1000 | 1000 |
| MeOH (%) | 0,0 | 0,0 | 6,3 | 6,3 | 12,6 | 12,6 |
| AQ (%) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| AR (%) | 65,0 | 65,8 | 58,1 | 52,0 | 53,6 | 53,2 |
| pH _{LN} | 12,02 | 11,97 | 11,91 | 11,80 | 11,68 | 11,66 |
| V _{H2SO4} (ml) | 34,50 | 35,00 | 34,95 | 31,30 | 35,60 | 35,30 |
| | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | |
| Indice kappa | 24,43 | 25,60 | 23,12 | 23,30 | 23,20 | 23,42 |
| Rendement (%) | 47,16 | 46,46 | 47,14 | 47,14 | 47,90 | 47,42 |
| Viscosité (ml/g) | 1107 | 1116 | 1049 | 1033 | 1038 | 1036 |
| Rejets (%) | 0,19 | 0,30 | 0,33 | 0,38 | 0,43 | 0,43 |

TABLEAU A.3 (Suite)

| ESSAIS | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Date de cuisson | 23-5-1995 | 24-5-1995 | 29-5-1995 | 30-5-1995 | 31-5-1995 | 1-6-1995 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 30.0 | 30.0 | 24,5 | 24,5 | 20.0 | 20.0 |
| Facteur H | 1000 | 1000 | 991 | 991 | 1000 | 1000 |
| MeOH (%) | 0.0 | 0.0 | 6,3 | 6,3 | 12,6 | 12,6 |
| AQ (%) | 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
| AR (%) | 64,4 | 64,4 | 63,6 | 64,5 | 60,5 | 61,3 |
| pH _{LN} | 11,71 | 11,68 | 11,66 | 11,66 | 11,62 | 11,62 |
| V _{H2SO4} (ml) | 34,25 | 34,25 | 34,05 | 34,55 | 36,40 | 36,90 |
| | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | |
| Indice kappa | 22,72 | 23,11 | 20,98 | 21,35 | 20,88 | 21,26 |
| Rendement (%) | 46,61 | 46,90 | 46,58 | 46,39 | 45,47 | 45,66 |
| Viscosité (ml/g) | 997 | 997 | 964 | 991 | 993 | 917 |
| Rejets (%) | 0,26 | 0,30 | 0,43 | 0,30 | 0,36 | 0,28 |

TABLEAU A.3 (Suite)

| ESSAIS | 40 | 41 | 43 | 43B | 44 | 45A |
|-------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Date de cuisson | 3-6-1995 | 4-6-1995 | 6-6-1995 | 13-6-1995 | 13-6-1995 | 16-6-1995 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 24,5 | 24,5 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| Facteur H | 991 | 991 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| MeOH (%) | 6,3 | 6,3 | 12,6 | 12,6 | 12,6 | 12,6 |
| AQ (%) | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,10 |
| AR (%) | 61,6 | 60,8 | 56,0 | 56,6 | 57,5 | 56,9 |
| pH _{LN} | 11,62 | 11,62 | 11,56 | 11,56 | 11,53 | 11,52 |
| V _{H2SO4} (ml) | 37,05 | 36,60 | 37,20 | 37,60 | 38,15 | 37,80 |
| | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | |
| Indice kappa | 20,39 | 20,01 | 19,93 | 19,75 | 19,25 | 19,65 |
| Rendement (%) | 46,19 | 46,20 | 44,72 | 45,41 | 46,15 | 46,29 |
| Viscosité (ml/g) | 978 | 968 | 934 | 887 | 992 | 907 |
| Rejets (%) | 0,28 | 0,24 | 0,17 | 0,27 | 0,36 | 0,32 |

TABLEAU A. 4 Résultats expérimentaux des cuissons effectuées après préchauffage des copeaux avec récupération et recirculation du méthanol (Sections 4.10 - 4.11).

| ESSAIS | 28* | 29* | 30R* | 31R* | 30RR* | 31RR* |
|---|-----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|
| Date de cuisson | 28-3-1996 | 11-4-1996 | 2-4-1996 | 10-4-1996 | 4-5-1996 | 5-5-1996 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 30,0 | 30,0 | 24,5 | 24,5 | 24,5 | 24,5 |
| Facteur H | 1000 | 1000 | 991 | 991 | 991 | 991 |
| MeOH (%) | 0,0 | 0,0 | 6,3 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| AQ (%) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | | | |
| Indice kappa | 27,69 | 27,12 | 24,85 | 25,11 | 25,11 | 25,11 |
| Rendement (%) | 47,07 | 46,56 | 46,35 | 46,39 | 46,31 | 46,44 |
| Viscosité (ml/g) | 1115 | 1115 | 1053 | 1045 | 1034 | 1028 |
| Rejets (%) | 0,14 | 0,20 | 0,37 | 0,15 | 0,38 | 0,06 |
| PROPRIÉTÉS PHYSIQUES | | | | | | |
| Nombre de révolutions (tours) | 10100 | 10100 | 10000 | 9200 | 9000 | 9000 |
| CSF (ml) | 266,25 | 258,40 | 246,00 | 276,25 | 261,50 | 297,00 |
| Blancheur (%) | 22,0 | 21,9 | 22,7 | 22,9 | 22,7 | 22,9 |
| Opacité (%) | 92,2 | 91,5 | 91,9 | 91,7 | 91,8 | 91,6 |
| Grammage (g/m ²) | 62,11 | 60,30 | 60,99 | 60,08 | 61,21 | 60,60 |
| Main (cm ³ /g) | 1,38 | 1,39 | 1,39 | 1,40 | 1,38 | 1,37 |
| Indice d'éclatement (kPa.m ² /g) | 11,11 | 11,03 | 11,42 | 11,68 | 11,73 | 11,05 |
| Indice de déchirure (Nm.m ² /g) | 10,40 | 10,60 | 10,95 | 12,25 | 11,11 | 11,29 |
| Longueur de rupture (km) | 14,11 | 14,24 | 14,21 | 14,09 | 14,62 | 13,07 |

28* : essai 28 avec préchauffage des copeaux
 29* : essai 29 avec préchauffage des copeaux
 R* : récupération du méthanol
 RR* : récupération et recirculation du méthanol.

TABLEAU A.4 (Suite).

| ESSAIS | 40R | 41R | 40RR | 41RR |
|---|----------|-----------|----------|----------|
| Date de cuisson | 3-4-1996 | 11-4-1996 | 5-5-1996 | 5-5-1996 |
| T° de cuisson (°C) | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Temps de cuisson (min) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AA (%) | 18 | 18 | 18 | 18 |
| S (%) | 24,5 | 24,5 | 24,5 | 24,5 |
| Facteur H | 991 | 991 | 991 | 991 |
| MeOH (%) | 6,3 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| AQ (%) | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | | | | |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES | | | | |
| Indice kappa | 21,56 | 21,49 | 22,29 | 22,81 |
| Rendement (%) | 46,66 | 46,45 | 47,62 | 47,17 |
| Viscosité (ml/g) | 979 | 987 | 1012 | 1017 |
| Rejets (%) | 0,27 | 0,22 | 0,31 | 0,26 |
| PROPRIÉTÉS PHYSIQUES | | | | |
| Nombre de révolutions (tours) | 9000 | 8200 | 9000 | 8000 |
| CSF (ml) | 265,05 | 271,25 | 277,50 | 290,50 |
| Blancheur (%) | 23,6 | 23,7 | 23,3 | 23,0 |
| Opacité (%) | 90,7 | 90,6 | 91,2 | 90,8 |
| Grammage (g/m ²) | 60,52 | 61,30 | 60,43 | 60,11 |
| Main (cm ³ /g) | 1,38 | 1,35 | 1,38 | 1,34 |
| Indice d'éclatement (kPa.m ² /g) | 11,71 | 11,37 | 11,25 | 11,53 |
| Indice de déchirure (Nm.m ² /g) | 12,06 | 12,11 | 10,97 | 10,79 |
| Longueur de rupture (km) | 13,98 | 14,10 | 14,80 | 14,46 |